

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

**BAZI PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ ASİT  
KLORÜRLERİNİN ÇEŞİTLİ ÜRELERLE  
REAKSİYONLARI**

**Hazırlayan  
Kazım DEMİRKOL**

**Danışman  
Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Temmuz 2011  
KAYSERİ**

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

**BAZI PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ ASİT  
KLORÜRLERİNİN ÇEŞİTLİ ÜRELERLE  
REAKSİYONLARI  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan  
Kazım DEMİRKOL**

**Danışman  
Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN**

**Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi  
tarafından FBY-10-2915 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Temmuz 2011  
KAYSERİ**

**BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK**

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Adı Soyadı: Kazım DEMİRKOL

İmza:



KAZIM DEMİRKOL  
FİRE DE MÜHÜRÜ

Bazı Pirazol-3-Karboksilli Asit Klorürlerinin Çeşitli Ürelerle Reaksiyonları adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.



Tezi Hazırlayan

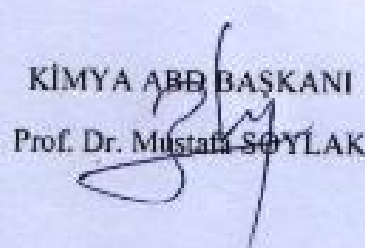
Kazım DEMİRKOL



DANIŞMAN

Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN

KİMYA ABD BAŞKANI



Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN danışmanlığında Kazım DEMİRKOL tarafından hazırlanan “Bazı Pirazol-3-Karboksilli Asitlerin, Çeşitli Ürelerle Reaksiyonları” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

27/07/2011

**JÜRI**

:

Danışman :Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN

Üye :Prof. Dr. Behzat ALTURAL

Üye :Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

**ONAY**

:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 02/08/2011 tarih ve 2011/26-Sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof Dr. Necmettin MARAŞLI

Enstitü Müdürü

# BAZI PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ ASİTLERİN KLORÜRLERİN ÇEŞİTLİ ÜRELERLE REAKSİYONLARI

Kazım DEMİRKOL

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2011

Tez Danışmanı: Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN

## KISA ÖZET

Bu çalışmada, 4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü ve 4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürünün çeşitli ürelerle reaksiyonlarının araştırılması amaçlanmıştır.

Bu araştırma dokuz yeni bileşiğin sentezi ile sonuçlanmıştır. Öncelikle 4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (**2**) daha sonra 4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (**3**) bileşikleri sentezlenmiştir. 4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü (**4**) ve 4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü (**5**) bileşikleri (**2**) ve (**3**) bileşiklerinin SOCl<sub>2</sub> ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Ardından (**4**) ve (**5**) bileşiklerinin çeşitli ürelerle reaksiyonları yapılarak sırasıyla; N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N',N'-dimetilüre (**K1**), N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N'-etilüre (**K2**), N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N'-fenilüre (**K3**), N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N'-etiltiyoüre (**K4**), N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N,N'-dimetiltiyoüre (**K5**), N-[4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N'-etilüre (**K6**), N-[4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N'-fenilüre (**K7**), N-[4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N',N'-dimetilüre (**K8**), sentez edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, NMR ve IR spektroskopisi yardımıyla aydınlatılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Pirazol-3-karboksilli asit, Pirazol-3-karboksilli asit klorür, Üre, Nükleofilik Katılma Reaksiyonları

# REACTIONS OF SOME PYRAZOLE-3 CARBOXYLIC ACIDS, WITH VARIOUS UREAS

Kazım DEMİRKOL

Erciyes University, Graduate School of Natural and Sciences

M. Sc. Thesis. July 2011

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. İlhan Özer İLHAN

## ABSTRACT

In this study, the reactions of 4-benzoyl-1-(2,4-dinitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid chloride and 4-benzoyl-1-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid chloride with various ureas were investigated.

The investigation resulted in the synthesis of 9 new compounds. First, the compound 4-benzoyl-1-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid (**2**), then 4-benzoyl-1-(2,4-dinitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid (**3**), were synthesized. 4-benzoyl-1-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid chloride (**4**) and 4-benzoyl-1-[2,4-dinitrophenyl]-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid chloride (**5**) were obtained from the reaction of (**2**) and (**3**) with thionyl chloride. The compounds of N[-4-benzoyl-1-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carbonyl]-N',N'-dimethyl urea (**K1**), N[-4-benzoyl-1-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carbonyl]-N'-ethylurea (**K2**), N[-4-benzoyl-1-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carbonyl]-N'-phenylurea (**K3**), N[-4-benzoyl-1-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carbonyl]-ethylthiourea (**K4**), N[-4-benzoyl-1-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carbonyl]-N,N'-dimethylthiourea (**K5**), N[-4-benzoyl-1-(2,4-dinitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carbonyl]-N'-ethylurea (**K6**), N[-4-benzoyl-1-(2,4-dinitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carbonyl]-N'-phenylurea (**K7**), N[-4-benzoyl-1-(2,4-dinitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carbonyl]-N',N'-dimethylurea (**K8**), The structure of these newly synthesized compounds were confirmed by using IR, NMR spectra and elemental analyses.

**Keywords:** Pyrazole-3-carboxylic acid, Pyrazole-3-carboxylic acid chloride, Urea, Nucleophilic Addition Reactions.

## İÇİNDEKİLER

### BAZI PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ ASİT KLORÜRLERİNİN ÇEŞİTLİ ÜRELERLE REAKSİYONLARI

|                                      | <u>Sayfa</u> |
|--------------------------------------|--------------|
| BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI..... | ii           |
| YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI.....      | iii          |
| KABUL VE ONAY SAYFASI.....           | iv           |
| TEŞEKKÜR .....                       | v            |
| ÖZET .....                           | vi           |
| ABSTRACT .....                       | viii         |
| İÇİNDEKİLER .....                    | x            |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....               | xiii         |
| <br>GİRİŞ .....                      | <br>1        |

#### 1. BÖLÜM: GENEL BİLGİLER

|                                                                |   |
|----------------------------------------------------------------|---|
| 1.1. Visinal-Dion Sistemlerinin sentezi ve Reaksiyonları ..... | 3 |
| 1.1.1.(1) Bileşiğinin ve Türevlerinin Reaksiyonları .....      | 5 |
| 1.1.1.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar .....          | 6 |
| 1.1.1.2. Direk Sikloadisyonlar .....                           | 8 |
| 1.1.1.3. Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar.....              | 9 |

## 2. BÖLÜM: MATERYAL VE METOD

|                                                     |    |
|-----------------------------------------------------|----|
| 2.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler .....         | 18 |
| 2.2. Deneylerde Kullanılan Metodlar .....           | 18 |
| 2.3. Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar ..... | 20 |

## 3. BÖLÜM: DENEYSEL ÇALIŞMALAR

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1. Giriş .....                                                        | 22 |
| 3.2. (1) Bileşiğinin Sentezi .....                                      | 22 |
| 3.2.1. Benzaletofenon Sentezi.....                                      | 22 |
| 3.2.2. Benzaletofenondibromür Sentezi .....                             | 23 |
| 3.2.3. Dibenzoilmetan Sentezi .....                                     | 24 |
| 3.2.4. 4-Benzoil-5-Fenil-2,3-Furan-dion Bileşiğinin Sentezi (1).....    | 25 |
| 3.3. (1) Bileşiğinin 4-nitrofenilhidrazin ile Reaksiyonu (2).....       | 25 |
| 3.4. (2) Bileşiğinin Tiyonil Klorür ile Reaksiyonu (4).....             | 26 |
| 3.5. (1) Bileşiğinin 2,4-dinitrofenilhidrazin ile Reaksiyonu (3).....   | 27 |
| 3.6. (3) Bileşiğinin Tiyonil Klorür ile Reaksiyonu (5).....             | 27 |
| 3.7. (4) Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması.....                         | 28 |
| 3.8. (4) ve (5) Bileşiklerinin Çeşitli Ürelerle Reaksiyonları (3) ..... | 28 |
| 3.8.1. (4) Bileşiğinin N,N Dimetil Üre ile Reaksiyonu .....             | 29 |
| 3.8.2. (4) Bileşiğinin N-Etil Üre ile Reaksiyonu .....                  | 32 |
| 3.8.3. (4) Bileşiğinin N-Fenil Üre ile Reaksiyonu .....                 | 34 |
| 3.8.4. (4) Bileşiğinin N-Etil Tiyo Üre ile Reaksiyonu.....              | 37 |
| 3.8.5. (4) Bileşiğinin NN' Dimetil Tiyo Üre ile Reaksiyonu .....        | 40 |
| 3.8.6. (5) Bileşiğinin Etil Üre ile Reaksiyonu .....                    | 42 |
| 3.8.7. (5) Bileşiğinin Fenil Üre ile Reaksiyonu.....                    | 44 |
| 3.8.8. (5) Bileşiğinin N,N-Dimetil Üre ile Reaksiyonu .....             | 47 |
| 3.9. (K1-8) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması .....                  | 50 |

#### 4. BÖLÜM:

##### BULGULAR

|                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1. N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbonil]-N',N'-dimetilüre K1.....      | 51 |
| 4.2. N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbonil]-N'-etilüre K2.....            | 52 |
| 4.3. N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbonil]-N'-fenilüre K3.....           | 52 |
| 4.4. N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbonil]-N'-etiltiyoüre K4.....        | 53 |
| 4.5. N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbonil]-N, N'-di metiltiyoüre K5..... | 54 |
| 4.6. N-[4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbonil]-N'-etilüre K6.....        | 54 |
| 4.7. N-[4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbonil]-N'-fenilüre K7.....       | 55 |
| 4.8. N-[4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbonil]-N',N'-dimetilüre K8.....  | 56 |

#### 5. BÖLÜM:

##### SONUÇ ,TARTIŞMA VE ÖNERİLER

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 5. Sonuç, Tartışma ve Öneriler..... | 59 |
|-------------------------------------|----|

|                |    |
|----------------|----|
| KAYNAKLAR..... | 63 |
|----------------|----|

##### ÖZGEÇMİŞ

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.1. (K1) Bileşiğinin IR Spektrumu .....                    | 30 |
| Şekil 3.2. (K1) Bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....      | 30 |
| Şekil 3.3. (K1) Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu.....   | 31 |
| Şekil 3.4. (K2) Bileşiğinin IR Spektrumu .....                    | 32 |
| Şekil 3.5. (K2) Bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....      | 33 |
| Şekil 3.6. (K2) Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu.....   | 34 |
| Şekil 3.7. (K3) Bileşiğinin IR Spektrumu .....                    | 35 |
| Şekil 3.8. (K3) Bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....      | 36 |
| Şekil 3.9. (K3) Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu.....   | 36 |
| Şekil 3.10. (K4) Bileşiğinin IR Spektrumu .....                   | 38 |
| Şekil 3.11. (K4) Bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....     | 38 |
| Şekil 3.12. (K4) Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu.....  | 39 |
| Şekil 3.13. (K5) Bileşiğinin IR Spektrumu .....                   | 40 |
| Şekil 3.14. (K5) Bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....     | 41 |
| Şekil 3.15. (K6) Bileşiğinin IR Spektrumu .....                   | 42 |
| Şekil 3.16. (K6) Bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....     | 43 |
| Şekil 3.17. (K6) Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu ..... | 44 |
| Şekil 3.18. (K7) Bileşiğinin IR Spektrumu .....                   | 45 |
| Şekil 3.19. (K7) Bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....     | 46 |
| Şekil 3.20. (K7) Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu.....  | 46 |
| Şekil 3.21. (K8) Bileşiğinin IR Spektrumu .....                   | 48 |
| Şekil 3.22. (K8) Bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....     | 48 |

## GİRİŞ

Visinal dion yapısına sahip aktif bir karbon halkası olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion **(1)** bileşiği literatüre yeni heterosiklik bileşikler kazandırmış bir bileşiktir. Bileşik sahip olduğu 4 C atomunun da farklı elektrofilik özellikte olmasından dolayı, bu 4 C atomu üzerinden farklı nükleofillerle ve aynı zamanda bir dien yapısında olması nedeniyle de dienofillerle çok çeşitli reaksiyonlar vermektedir. Bu bileşiğin etkinliği göz önüne alınarak, aynı iskelete sahip furan-2,3-dion sistemleri sentezlenerek bu bileşiklerin benzer reaksiyonları da literatüre kazandırılmıştır.

Bu tez çalışmasında; **(1)** Bileşiğinin sentezi ve bununla 2,4-dinitrofenil hidrazin ve 4-nitrofenil hidrazin ile reaksiyonları sonucunda sırasıyla; 4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit **(2)** ve 4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit **(3)** bileşikleri elde edilmiştir. Daha sonra **(2)** ve **(3)** bileşiklerinin tiyoniklorür ile reaksiyonun da sırasıyla; 4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü **(4)** ve 4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü **(5)** bileşikleri elde edilmiştir. Bu nedenlerle; iyi birer substrat olan **(4)** ve **(5)** bileşikleriyle de şimdiye kadar çalışılmamış olan çeşitli ürelerin çeşitli şartlarda reaksiyonlarının yapılması amaçlanmıştır. Bu reaksiyonlardan elde edileceği umulan üre türevi hetero halkalı sistemlerin biyolojik aktivite gösterebilecekleri ve farmakolojik özelliklere sahip olabilecekleri düşünülmüştür.

Daha önce sentez edilmiş olan ve preparatif organik kimya çalışanlarının birçok yeni bileşiğin elde edilmesinde yararlandığı aktif birer başlangıç maddesi olan **(1)** ve yakın zamanda araştırma laboratuvarımızda sentezlenmiş olan **(4)** ve **(5)** bileşikleri bu çalışmada çıkış maddesi olarak alınmıştır. Şimdiye kadar yapılan deneysel çalışmalarda bu çıkış maddelerinin nükleofillere, dienofillere ve ısıya karşı oldukça aktif olduğu

gözenmiştir. Ayrıca, (1) tipi furan-2,3-dion bileşiklerinin bilgisayar yardımıyla, semiempirik birer yöntem olan AM1 ve PM3 metotları kullanılarak elektronik özellikleri araştırılmıştır. Bileşik yapısındaki atom yükleri incelendiğinde çoğu karbonil karbonu olan 2, 3, 5 ve 6 no.lu atomların pozitif değere sahip oldukları yani; elektrofilik karakterleri bulunduğu görülmüştür [1-3].

Bu nedenle; (1) bileşiği nükleofillerle kolayca katılma, yer değiştirme, katılma-ayrılma reaksiyonları verebilir. [1-3]. (4) ve (5) bileşikleri de nükleofillerle –COCl grupları üzerinden kolayca nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları verebilmektedir.

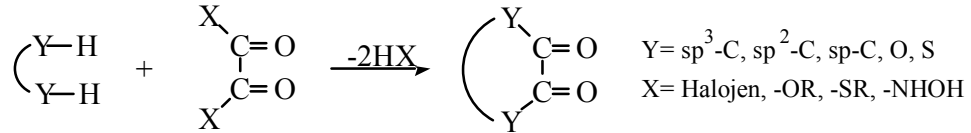
Deneyisel çalışmalarımıza başlamadan önce literatürde yapılan çalışmalar derlenerek, çalışmalarımızda takip edeceğimiz yolun belirlenmesi sağlanmıştır. Bu çalışma ile ilgili genel literatür bilgileri sunulmuştur.

# 1. BÖLÜM

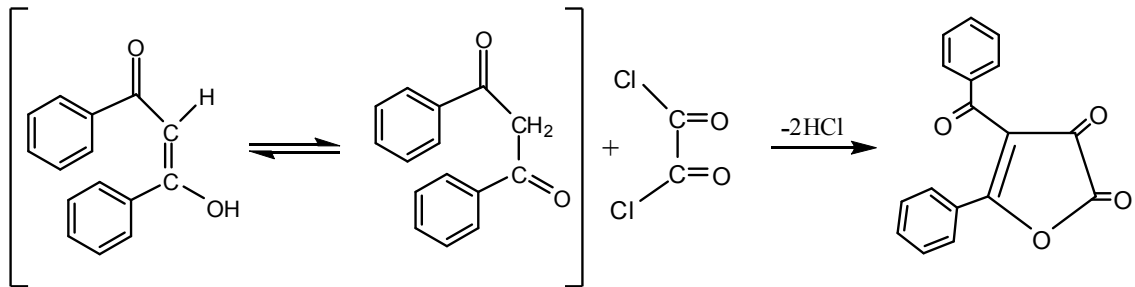
## GENEL BİLGİLER

### 1.1. Visinal-Dion Sistemlerinin Sentezleri ve Reaksiyonları

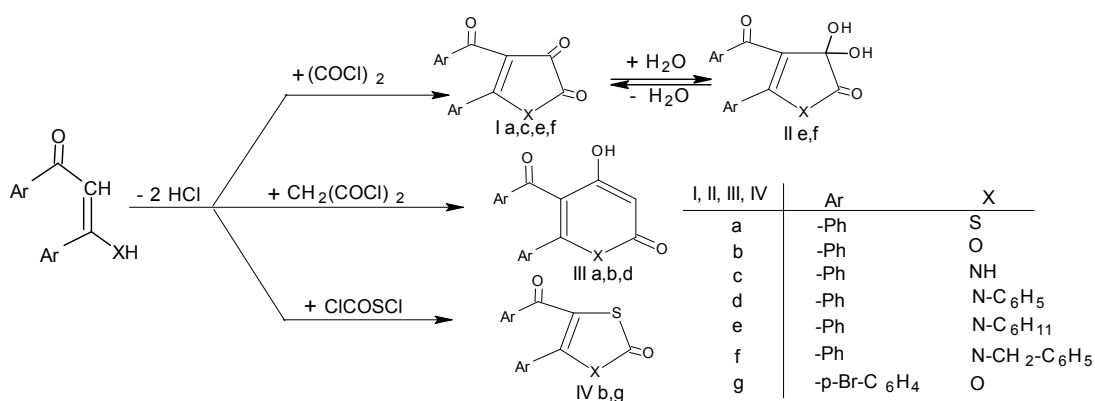
Oksalilklorür ve türevlerinin nükleofillerle reaksiyonları sonunda visinal-dion sistemleri oluşmaktadır. Oksalik asit ve türevlerinin çeşitli nükleofillerle, direk olarak, siklo açılmasında de yine aktif dionlar meydana gelmektedir. Bunlar, uygun bileşiklerle reaksiyon verdikleri gibi katalitik şartlar altında termik yönden de parçalanmaya uğrarlar [4].



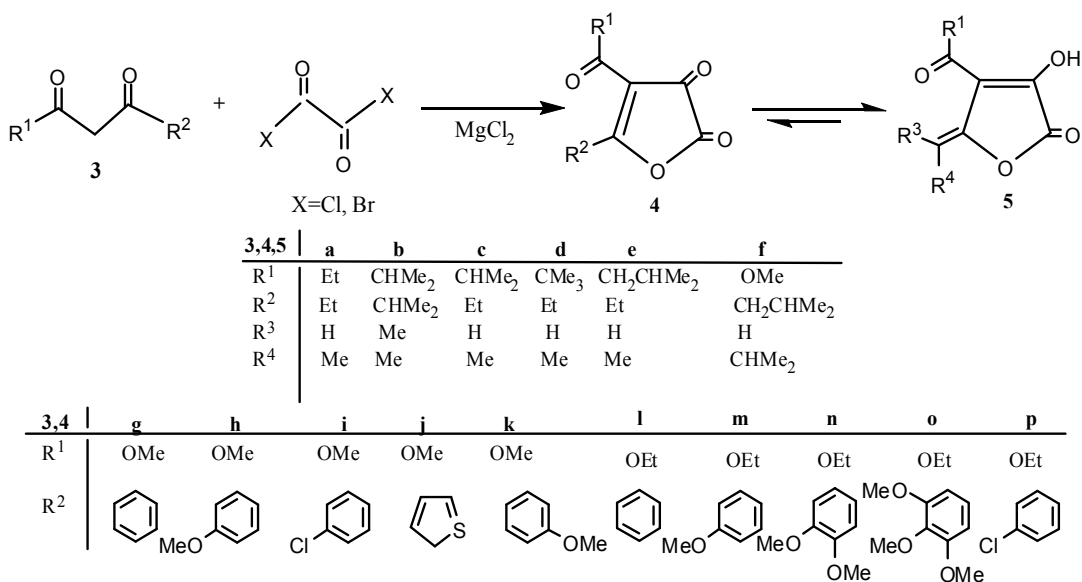
Çalışmalarımızda başlangıç maddesi olarak kullanılmakta olan visinal-dion Sistemi, E. Ziegler ve çalışma grubu tarafından, 1-3 diketon olan dibenzoil metan' ın oksalilklorür ile siklo kondenzasyonundan elde edilmiştir [5].



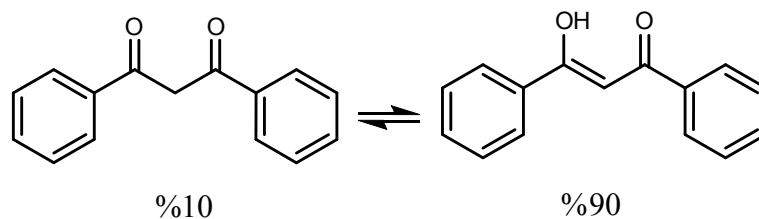
Dibenzoilmetanın susuz eterli ortamda oksalil klorürle, oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sarı renkte, heterosiklik bir bileşik olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) elde edilir. Elde edilen (**1**) bileşiği,  $P_2O_5$  üzerinde vakumda kararlılık göstermektedir [5]. Literatür araştırmalarında, dibenzoilmetan ve türevlerinin oksalil klorür ile siklokondenzasyonu sonucunda, beşli heterosiklik sistemler, maloniklorür ile siklokondenzasyonundan da altılı heterosiklik bileşiklerin elde edildiği görülür [5,6]. Lakton halkası içeren diğer bir örnek olarak da dibenzoilmetan veya di-*p*-brombenzoilmetanın klorokarbonil sülfoniklorürle reaksiyonundan, benzer tipte 4-aroil-5-aril-1,3-oksotiol-2-on bileşiği sentez edilmiştir [6].



Yine 1,3-dikarbonil bileşiklerinin  $MgCl_2$  eşliğinde oksalil klorür ile reaksiyonlarından heterosiklik yapıya sahip çeşitli furan-2,3-dionlar sentezlenmiştir [7].



Çalışmalarımızda kullandığımız furan-dion türevi bileşikler su ve alkol gibi nükleofillere karşı çok hassas oldukları için, sentez edildikten sonra sürekli vakum desikatöründe  $P_2O_5$ /Parafin üzerinde muhafaza edilmelidir. Furan-2-3-dion bileşiklerinin sentezinde gerekli olan 1-3-diketon, literatürde verildiği gibi bir seri reaksiyon sonunda elde edildi. [5,8-10]. Bilindiği üzere, 1-3-diketon keto-enol tautomer özelliği gösterir ve denge daha ziyade enol tarafındadır [11].



Yukarıda incelenen literatür bilgileri sonucunda, Başlangıç maddesi olarak elde edilen furan-2-3-dion benzeri bileşiklerin karbonil grupları bilhassa lakton halkaları bulundurulmaları nedeniyle oldukça aktif oldukları ve birçok heterosiklik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları görülmektedir [10,12-14]. Bu nedenle yeni furandion türevi bileşiklerin sentezlenmesi önem kazanmıştır.

Çalışmalarımıza girmeden önce literatürdeki **(1)** bileşiğinin reaksiyonlarının incelenmesi, çalışmalarımız sonucu elde edilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon mekanizmalarının açıklanmasında büyük önem taşır.

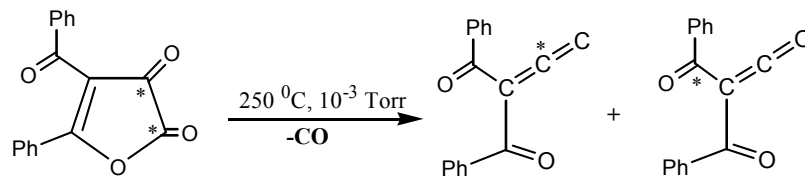
### 1.1.1. (1) Bileşiğinin ve Türevlerinin Reaksiyonları

**(1)** bileşiği ile şimdiye kadar yapılan reaksiyonlar incelendiğinde, gerek kimyasal işlem ve gerekse reaksiyon türü bakımından sınıflandırma üç şekilde yapılabilir.

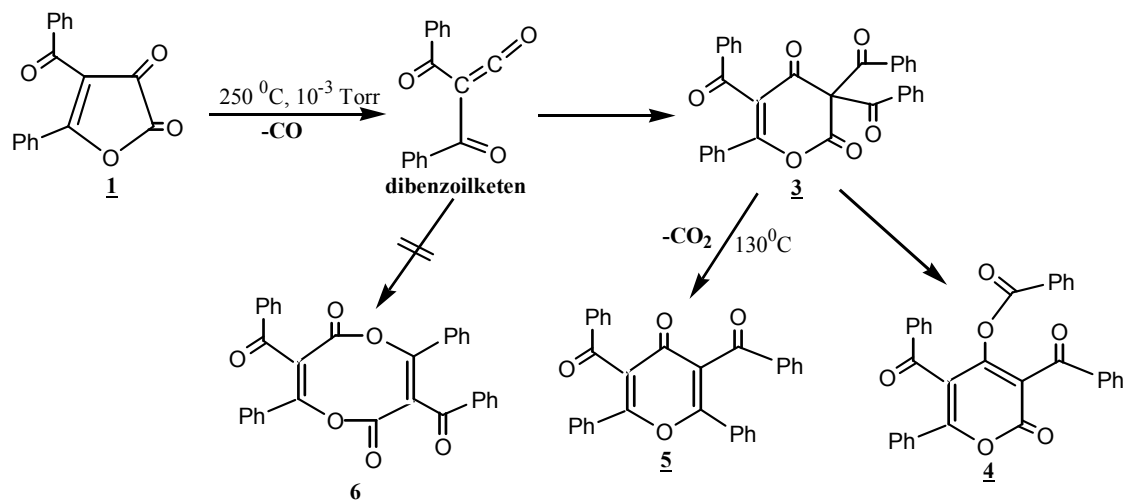
1. Termoliz sonucu oluşan sikloadisyonlar
2. Direk sikloadisyonlar,
3. Nükleofillerle verdiği reaksiyonlar.

### 1.1.1.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar

(1) bileşiğinin gaz fazı piroliz metodu kullanılarak yapılan termolizinden, molekülden bir mol CO ayrılmasıyla dibenzoilketenin oluştuğu belirlenmiştir [15,16].



Bu termoliz reaksiyonlarıyla, (1)'in dekarbonillendirilmesi ile ara kademede oluşan aktif dibenzoilketen, eğer ortamda sikloadisyon yapacak substrat bulamazsa, reaksiyon ortamına göre iki şekilde dimerleşir [15-20]. Böylece, termoliz sonucu sikloadisyonlar ortaya çıkar. Örnek olarak, çözücü içerisinde 130 °C'de (1)'in termolizi neticesinde [4+2] sikloadisyonu ile 5 no'lu, [4+4] sikloadisyonu ile de 6 no'lu bileşiğin elde edildiği E. Ziegler tarafından yayınlanmıştır [19]. Fakat daha sonra X-ışını kristal yapı tayini metoduyla 6 no'lu bileşiğin oluşmadığı, [4+2] siklodimerizasyonu ile 4 no'lu bileşiğin meydana geldiği belirlenmiştir [16].

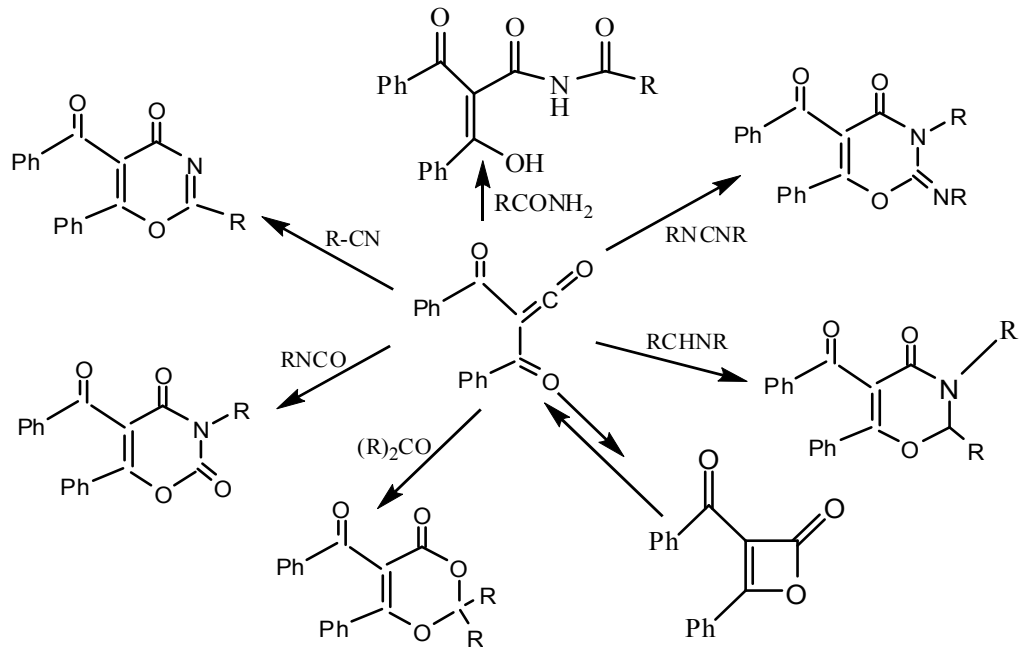


Son yıllarda, dibenzoilketen gibi bir çok yeni diaçilketenler ( $\alpha$ -okso-ketenler) sentez edilmiştir [8,21].  $\alpha$ -Okso-ketenler, normal koşullarda izole edilemeyen oldukça reaktif moleküllerdir. Bu ketenler, 2-diazo-1,3-dikarbonil bileşikler, 1,3-dioxinon'ların

termolizi ya da fotoliziyle elde edilirler [22-25].  $\alpha$ -Okso-ketenler ayrıca furan-2,3-dion,  $\beta$ -ketoester ve asit klorürlerin sadece termolizi ile de elde edilirler [26,27].

$\beta$ -ketoesterlerin termolizinden alkolün ayrılması ile E, Z ketenler oluşur [28]. Nükleofilin veya uygun dienofilin olmaması durumunda dimerleşme meydana gelir. Basit ketenlerin aksine  $\alpha$ -okso-ketenlerin dimerleşmesi, birinci açılketenin açıl grubu ve heterokumulenin (C=C) çift bağı, ikinci açılketen molekülünün (C=C) bağıyla (birinci molekül dien ikinci molekül dienofil olarak davranarak) [4+2] sikloadisyon tarzında dimerleşerek 3-açıl- $\gamma$ -piron oluşur [29-30].

Diaçılketenlerin bir çoğu düşük sıcaklıkta, Argon matrix ortamında ya da inert çözelti ortamında bulunurlar [30]. Oda koşullarında *flash vakum pirolizi* (FVP) ile elde edilebilen  $\alpha$ -okso-ketenler de vardır [20]. Özellikle, tersiyer bütıl gibi hacimli grupların bulunması ketenlerin kararlılığını artıran faktörlerdendir. Dipivaloilketenin kendisinin ve dimer ürünü piridin türevleriyle reaksiyonları oldukça kararlı zwitter iyonları, C ve N nükleofilleriyle reaksiyonları da açık zincirli tetrakarbonil bileşiklerini vermektedir [31].



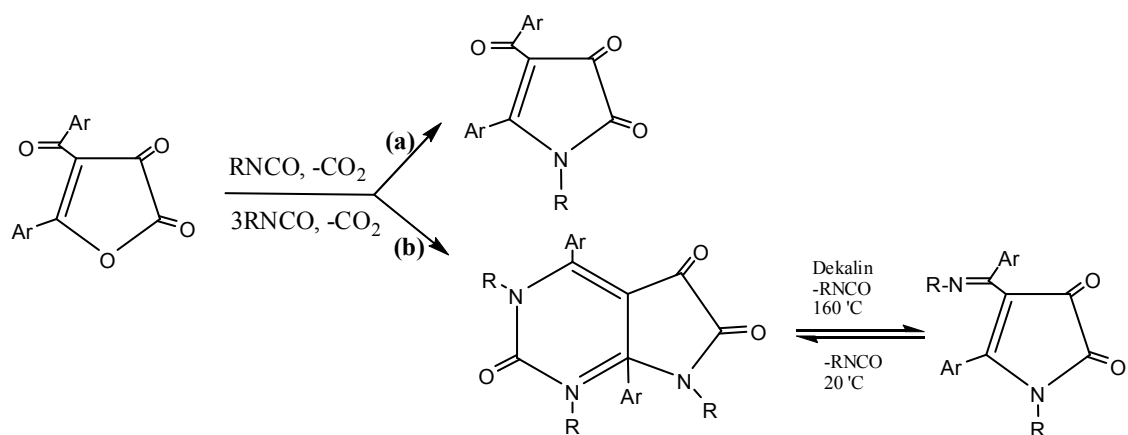
Furan 2,3-dion bileşiklerinin Bileşiğinin termal bozunması ile ara kademedede oluşan ve çok aktif bir bileşik olan dibenzoil keten, ortamda arilzosianatlar, iminler,

karbodiimitler, nitriller schiff-bazları ve amitler gibi uygun bir dienofil olması durumunda [4+2] sikloadisyon reaksiyonu vererek 1,3-oksazin türevleri, çeşitli keten ve ketonlarla yapılan reaksiyonları ile de bir çok altılı heterosiklik bileşikler sentez edilmiştir [32-35].

### 1.1.1.2. Direk Sikloadisyonlar

Heterosiklik 2,3-dion sistemlerindeki oksa-1,3-dien kısmi bir heterodiendir. Çeşitli izosiyanat'lar ve elektronca zengin alkenler ile ( etilvinileter, vinilasetat, stiren gibi) [4+1] yada [4+2] sikloadisyon reaksiyonları sonucunda mono ve bisiklik heterosiklik bileşikler oluşturur [36,37]. Çalışmalar sonucunda beş üyeli heterosiklik halkanın endosiklik (C=C) çift bağı ile benzoil grubunun oluşan oksa-1,3-diene, heterokumulenin [4+2] sikloadisyon reaksiyonu ile kondense halkalı ürünler elde edilmiştir. [38,39].

Furan-2,3-dionların çeşitli arizosiyanatlarla yapılan reaksiyonları da dirak siklo adisyonlara örnektir. 60 °C' de ve 6 mol izosiyanat alınarak yapılan reaksiyonlarda önce 1 mol izosiyanatın heterodiene primer etkisyle [4+2] hetero-sikloadisyonu gerçekleşmekte, daha sonra de karboksilasyon sonucu çevrilme ile ikinci ve üçüncü mol izosiyanatın da katılmasıyla çeşitli pirrolo [2,3-d] pirimidin sistemleri sentez edilmiştir [40,41].



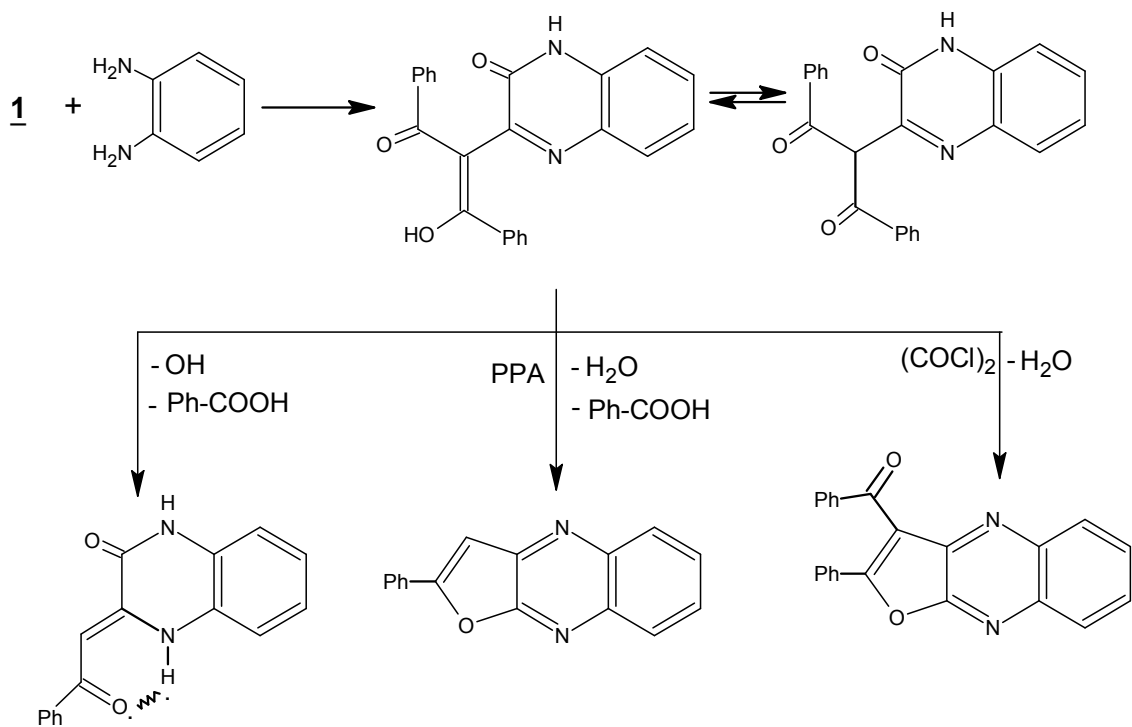
Daha sonraki çalışmalarda <sup>17</sup>O izotop işaretleme yöntemi, (1) bileşiğine uygulanmıştır. Bu yöntemle izosiyanatlar, Karbodiimitler ve keteniminlerin reaksiyonları yeniden

araştırılmış ve daha önce elde edilen benzer mono ve bisiklik ürünler elde edilerek bu çalışmalarla reaksiyonların yürüyüşüne ve mekanizmalarının aydınlatılmasıyla önemli katkıda bulunulmuştur [42-44].

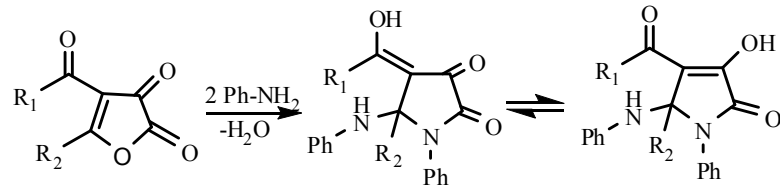
### 1.1.1.3. Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar

Daha öncede belirtildiği gibi, **(1)** bileşiğinin elektrofilik merkezleri vardır ve nükleofillerle karşı oldukça aktiftir. Dolayısıyla nükleofilin yapısına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak çeşitli heterosiklik bileşiklerin sentezine imkan vermektedir. Ancak su ve etil alkol gibi nükleofillerle ise kolayca etkileşerek, dibenzoilmetan ve okzalik asit (alkol takdirinde ester) verecek şekilde bozularak başlangıç maddelerine dönüştüğü bilinmektedir [45].

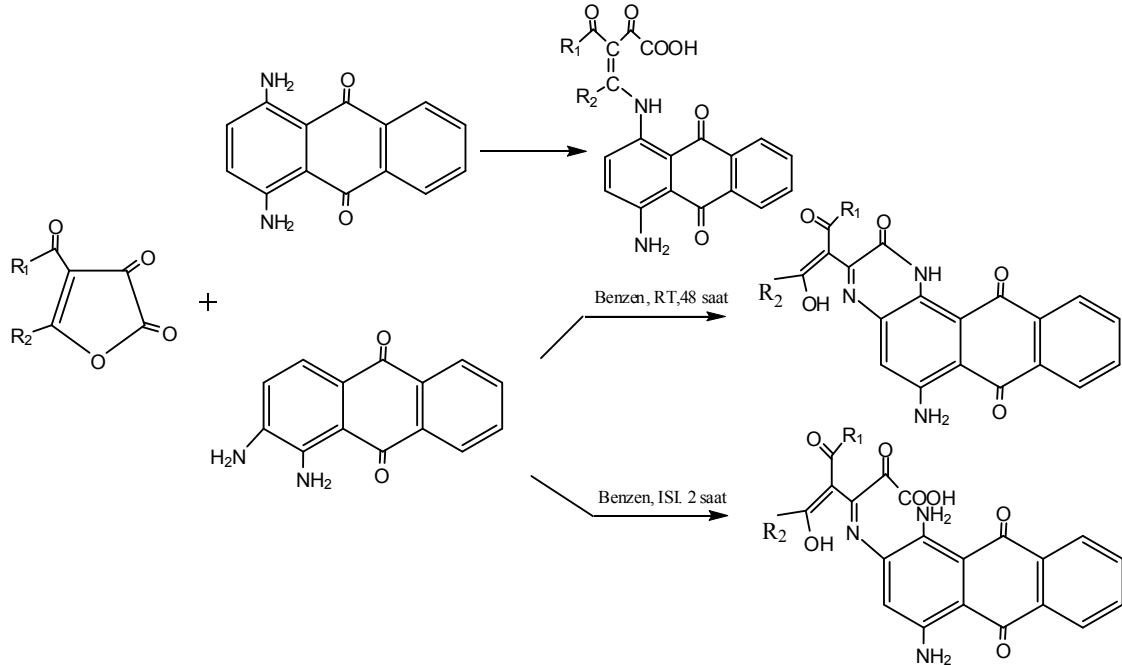
**(1)** Bileşiğinin *o*-fenilendiamin ile uygun şartlardaki reaksiyonunda ise aşağıda görüldüğü gibi kinoksalin türevi bileşik elde edilmiş ve bunun da müteakip reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [46]. Daha sonra **(1)** bileşiğinin türevleriyle de aynı çalışmalar tekrarlanarak yayınlanmıştır [47,48].



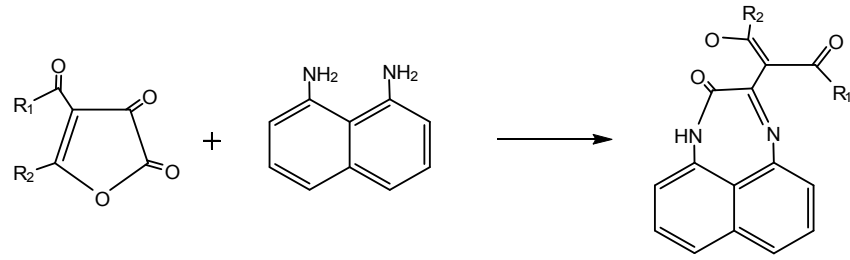
Literatürde yer alan Furan-2,3,-dionların çeşitli aminlerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonlarından bazıları aşağıda görülmektedir. **(1)**'in anilin ve türevleriyle yapılan reaksiyonlarında çeşitli pirrol türevi bileşikler sentez edilmiştir [49,50-52].



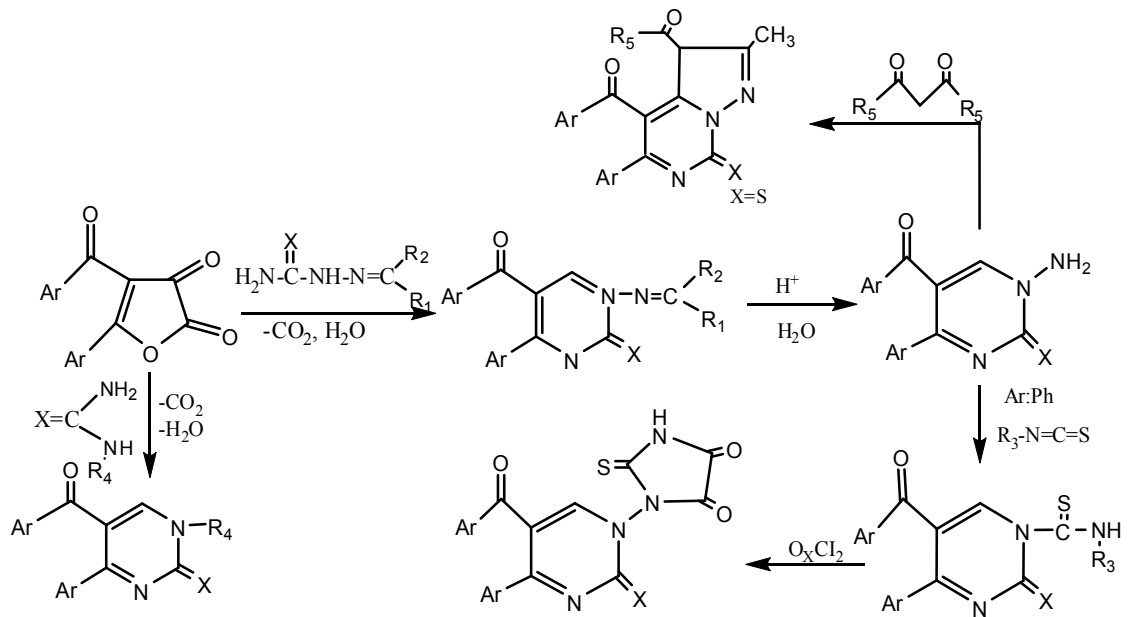
Yakın zamanda yapılan bir çalışma ile de furan-2,3-dion bileşiklerinin diaminoantrakinonlar ile reaksiyonlarından nafto-kinoksalin-trion ve antrakinon tipi bileşikler sentezlenmiş bu bileşiklerin boyar madde olarak kullanılabileceği bildirilmiştir [53].



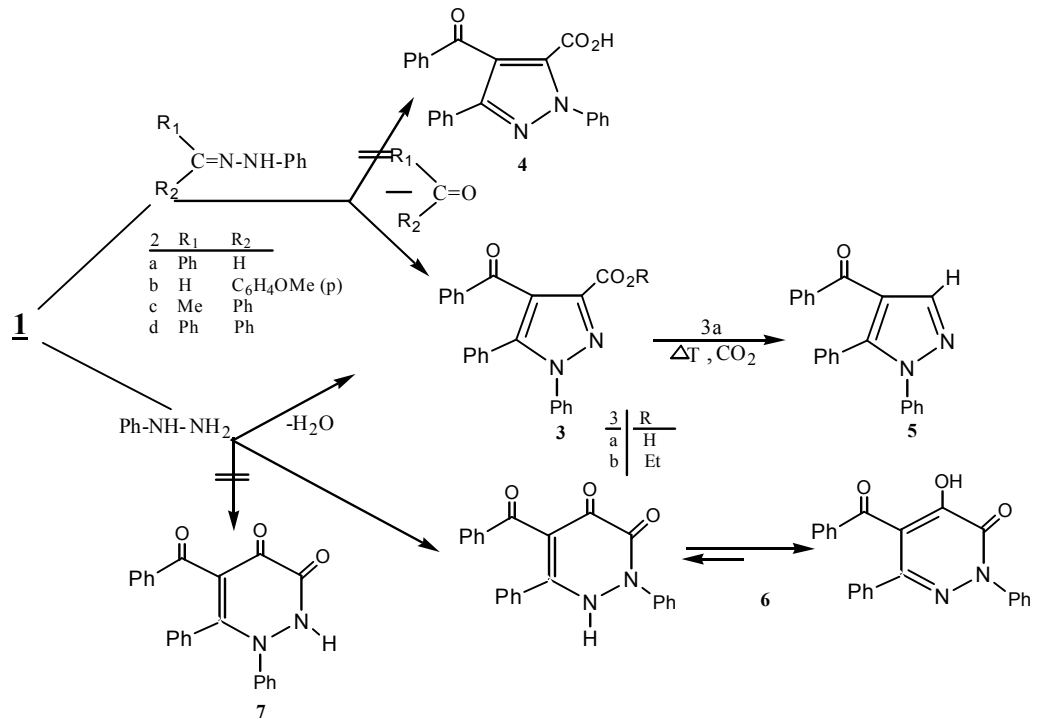
Benzer şekilde diaminonaftalin türevleri ile de naftoazepinon türevi bileşikler sentezlenmiştir [54].



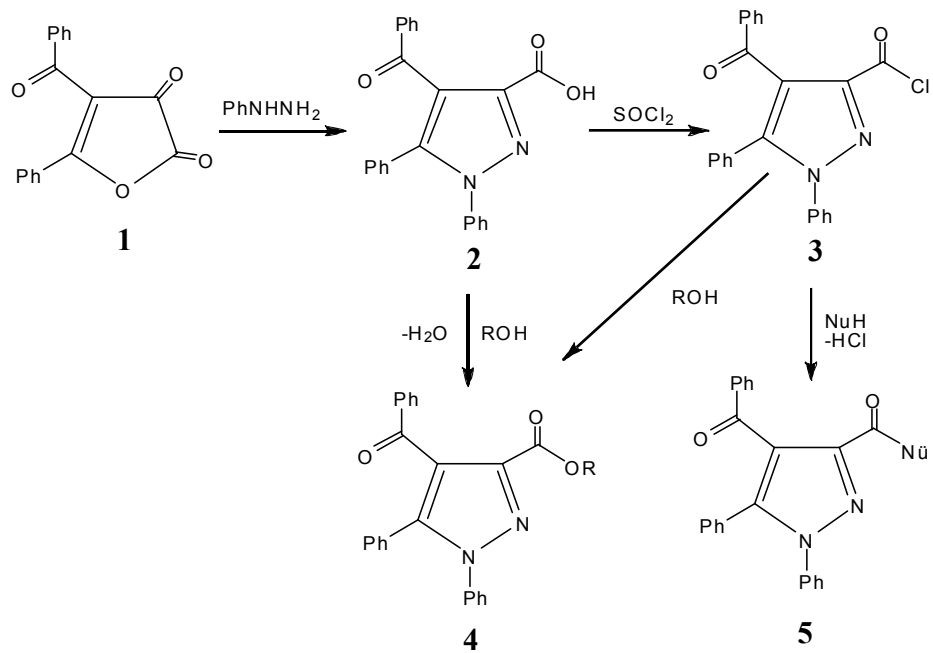
(1) bileşiği ve türevlerinin çeşitli tiyosemikarbazonlar, semikarbazonlar, üreler ve tiyoürelerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [55-59]. Bu pirimidin türevi bileşiklerin oluşum reaksiyon mekanizmalarıyla bu bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamaları ve konformasyon analizleri de ayrıca yayınlanmıştır [57,60-63]. Semi ve tiyosemi karbazonlarla reaksiyonları gerçekleştirilmiş, bu reaksiyonlarda elde edilen metilenaminopirimidinlerini hidroliz reaksiyonları gerçekleştirilmiş, bu reaksiyonlarda elde edilen bileşiklerin izosiyanatlarla reaksiyonlarından elde edilen pirimidin halkalı tiyo ürelerinde halka kapanması ile imidazolil pirimidin türü bileşikler, metilen amino pirimidinlerin 1,3-dikarbonil bileşikleri ile de pirazolopirimidin türevleri elde edilmiştir [64-76].





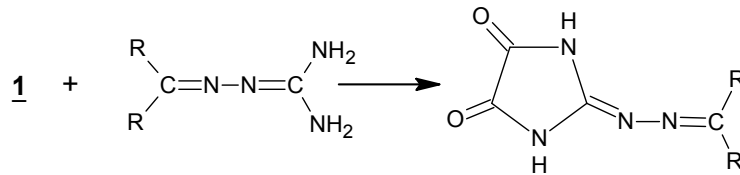


Buradan elde edilen asit türevi daha sonra kolayca asit klorürüne dönüştürülmüş ve bunun üzerinden çeşitli amin ve alkollerle yeni amit ve esterler elde edilmiştir [78,84].

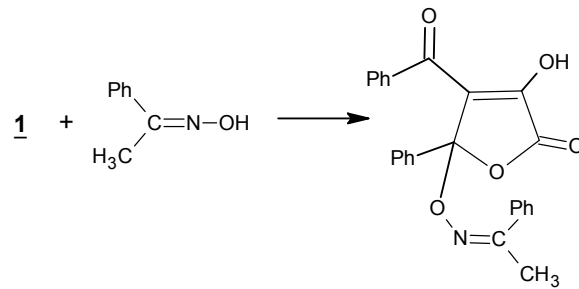


Aynı şekilde (1) bileşiği ve türevi bileşiklerin hidrazinlerle 1:2 mol oranında reaksiyonları pirazol karboksilli asit hidrazitlerini ve pirazolo türevi bileşikleri vermiştir [93-97]. Yine elde edilen pirazolopiridazin bileşiklerin de antibakteriyel ve antifungal aktiflik gösterdiği yapılan çalışmalar ile gözlenmiştir.

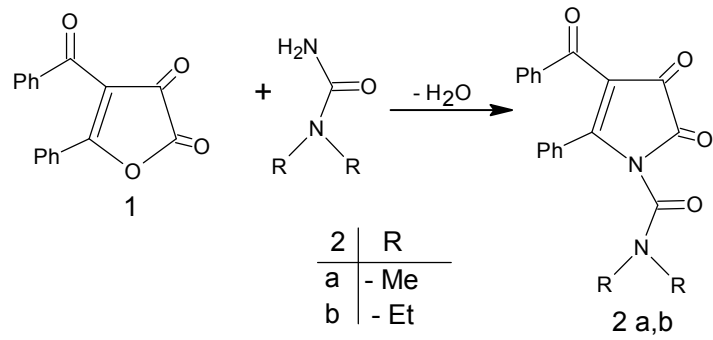
Furan-2,3-dion türevlerinin çeşitli aminoguanidinlerle reaksiyonlarında ise pirimidin sistemleri yerine aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü üzere, imidazol sistemlerinin oluştuğu belirlenmiştir [98,99].



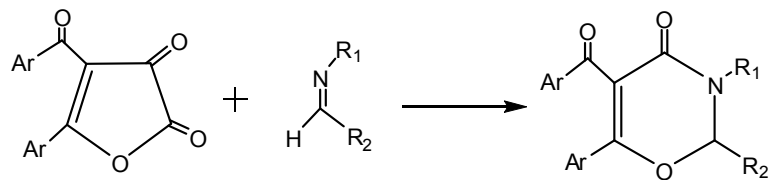
(1)' in oksimlerle de halka açılması olmadan direkt katılma reaksiyonları verdiği görülmüştür. Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin ayrıca termolizi yapılarak, yeni tür bileşiklerin elde edilmesi yoluna gidilmiştir [100].



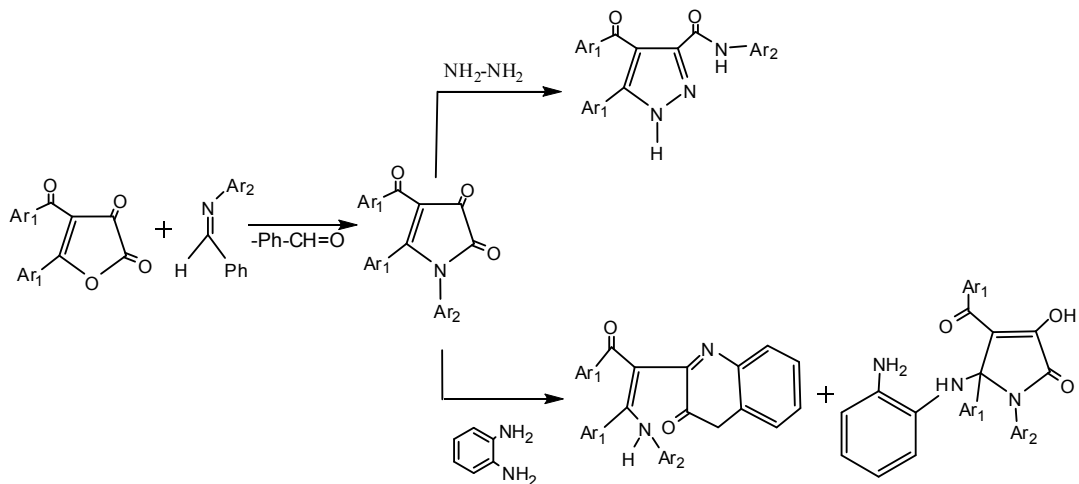
(1) Bileşiğinin N,N-dialkilürelerle reaksiyonundan ise aşağıda görülen pirrol-dion türevi bileşikler elde edilmiştir [101].



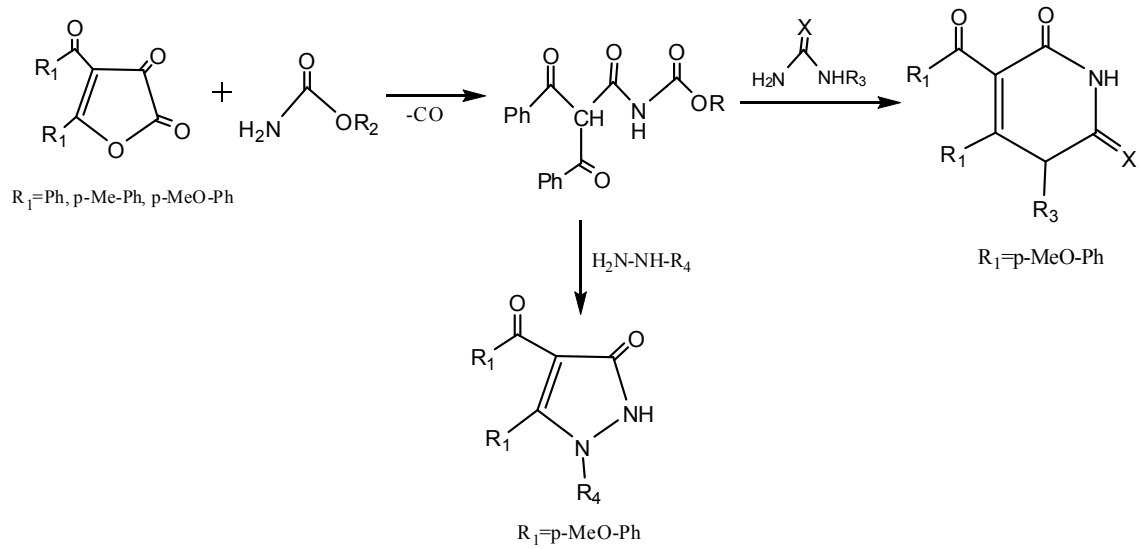
Benzer furan-2,3-dion sistemlerinin schiff bazları ile de reaksiyonları incelenmiş, 175  $^{\circ}\text{C}$ ' de yapılan reaksiyonlarda oksazin türevi bileşikler elde edilerek bu bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamaları da yapılarak yayınlanmıştır [3,102].



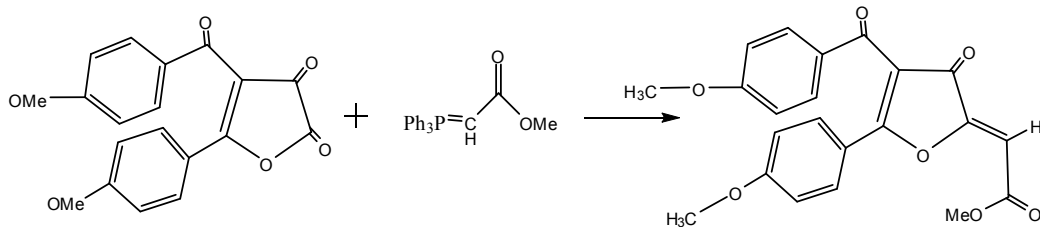
Yine furan-2,3-dion sistemlerinin schiff bazları ile 60-70  $^{\circ}\text{C}$ ' de reaksiyonları pirroldion- ları vermiş ve bu pirroldionların da diaminler ve hidrazinlerle reaksiyonları sonrasında pirazol-3-karboksamit ve pirrol-2-on tipi bileşikler elde edilmiştir [103,104].



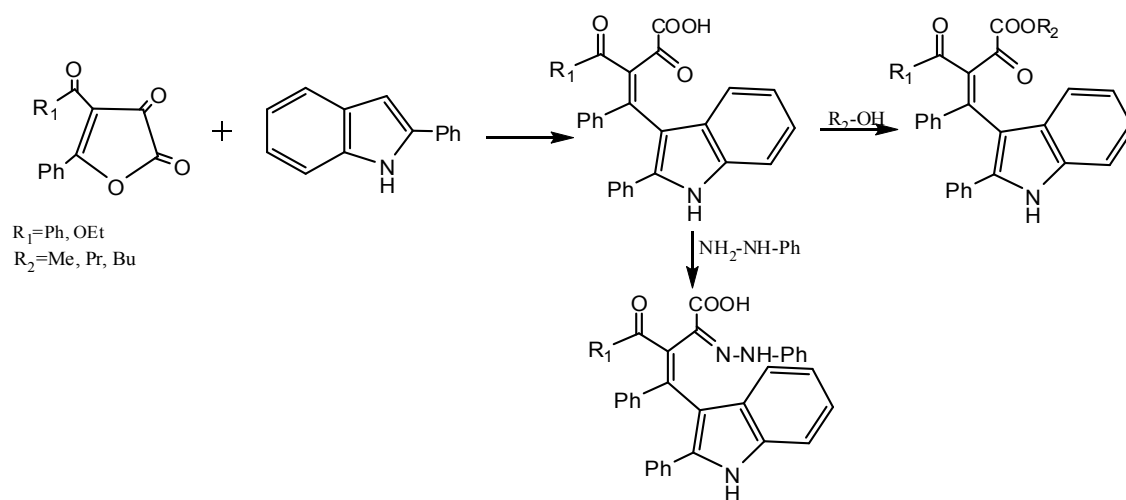
(1) ve benzeri bileşiklerin amitlerle deneysel ve teorik çalışmaları da yayınlanmıştır [105-110]. Furan-2,3-dionların ürean, anilid ve amit türevleriyle reaksiyonları düz zincir yapısında sırasıyla; dibenzoilasetik asit-N-karboksialkil amid ve dibenzoil-asetik asit-N-alkil amid türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir. Bu bileşiklerin üreler, hidrazinler ve amino asitlerle reaksiyonları da başka bir çalışmaya konu olmuştur [111].



Yine bir furan türevi olan 2,3-dihidro-4-(4-metoksibenzoil-5-(4-metoksifenil)-furan-2,3-dion (2) bileşiğinin metil(trifenilfosforanilidin) ile wittig reaksiyonu sonucunda furan-3(2H)-on tipi bileşik elde edilmiş [112,113], bu furan-3(2H)-on tipi bileşiğinin bazı aminoasitler, aminlerle, esterler ve amitlerle [112], reaksiyonları çalışılmış ve bu 2,3-dihidro-1H-pirrol-3-on tipi bileşikler elde edilmiştir [113-117].



Furan-2,3-dionların 2-fenilindol ile oda sıcaklığında reaksiyonu da okzaloasetik asit ve pürivik asit türevlerini vermiştir. Bu bileşiklerin de hidrazin ve alkollerle türevleri de çalışılmıştır [118].



## 2. BÖLÜM

### MATERYAL VE METOD

#### 2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerimizde kullanılan başlıca kimyasal maddeler, Merck, Carlo Erba, Aldrich ve Fluka gibi firmalardan ithal edilen özel reaktifler olup, analitik saflıktadırlar. Bu maddelerden benzaldehit, asetofenon, sodyum hidroksit, brom ve okzalil klorür (1) bileşiğinin sentezi için, 2,4-dinitrofenilhidrazin, *p*-nitrofenilhidrazin ve tiyonil klorür ise (2), (3), (4) ve (5) bileşiklerinin sentezi için, etil alkol, metil alkol çalışılan diğer reaksiyonlar sırasında kullanılan temel kimyasal maddelerdir. Reaksiyon ortamında ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan benzen, toluen, ksilen, asetik asit, kloroform, metanol ve etanol v.b. organik çözücüler ise laboratuvarımızda çeşitli saflaştırma işlemleri sonucu saflaştırılarak tekrar tekrar kullanılmıştır.

#### 2.2. Deneylerde Kullanılan Metodlar

Kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi, reaksiyona girecek başlangıç maddeleri başta olmak üzere, birçok etkene bağlıdır. Bir reaksiyonun doğru sonuçlanması; hazırlık ve ortam şartlarının doğru ayarlanmasıyla ancak mümkün olabilir. Öncelikli reaksiyonun planlanması, literatür taramasının doğru yapılması ve sonrasında literatüre uygun madde ve malzemelerin seçilmesi ile başlar. Reaksiyonun mekanizması ile olası ürün ve yan ürünlerin başlangıçta değerlendirilmesi de reaksiyon sonucunda elde edilen ürünlerin karakterizasyonunun etkin bir şekilde yapılmasında büyük öneme sahiptir.

Reaksiyonda kullanılacak malzemelerin temizliği ve kimyasal malzemelerin saflığı çok önemlidir. Deneylere başlamadan önce kullanılacak bütün kimyasal maddelerin

saflıklarının, erime/kaynama noktaları ya da kırılma indisleri gibi fiziksel sabitleri literatürlerle karşılaştırılarak kontrol edilmesi, katılar için ise kristallendirme ya da kromotografik yöntemlerle saflaştırılması gerekmektedir.

Reaksiyonlar, özel olarak otoklav ya da basınçlı sistemler gerektirmediği sürece açık sistemlerle gerçekleştirilmeli ve bununla birlikte; ortam şartlarının özellikle havadaki suyun reaksiyon ortamını etkilememesi için kurutma başlıklarının kullanılması hedeflenen reaksiyonun planlanan şekilde gerçekleşmesini sağlar.

Bir reaksiyonda, o reaksiyona uygun ön şartlar yerine getirildikten sonra reaksiyonun başlatılmasının ardından elde edilmesi planlanan ürün doğru parametrelerle birlikte çalışma ile sağlanabilir. Çünkü; bir reaksiyonun gidişinde en önemli parametreler; sıcaklık, süre, konsantrasyon, reaksiyonda kullanılan reaktiflerin özellikleri, katalizör ve çözücünün özellikleridir. Bir reaksiyonda çözücü, sıcaklık, konsantrasyon parametreleri çeşitli denemelerle belirlendikten sonra denemenin hangi zamanda bitirileceği çok önemlidir. Reaksiyon ilerleyişi genellikle ince tabaka kromatografisi yardımıyla kontrol edilerek takip edilir ve reaksiyonda oluşan yeni ürünlerin varlığı ve sürenin belirlenmesi bu yöntemle sağlanır. Ayrıca reaksiyon ortamından alınan örneklerin  $^1\text{H-NMR}$  veya IR gibi yöntemlerle incelenmesi de reaksiyon süresinin belirlenmesinde yardımcı olur.

Bu çalışmada her bir reaksiyon için literatür taramalarına müteakip doğru reaksiyon koşulları ve mekanizmaları belirlenmeye çalışılmış, defalarca yapılan denemelerle, çözücü, uygun sıcaklık ve gerekli durumlarda katalizör seçimi belirlenmiştir. Uygun çözelti ortamında gerçekleştirilen reaksiyonlar  $\text{CaCl}_2$  gibi kurutma başlıkları kullanılan geri soğutucu altında karıştırılarak veya aynı zamanda belirlenen sıcaklıkta ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. İnce tabaka kromatografisi yöntemiyle reaksiyon ortamının takip edilmesi ile reaksiyon süresi belirlenmiş, sonrasında da aynı koşul sürelerin tekrarlanabilirliği kontrol edilerek doğru reaksiyon parametreleri elde edilmiştir.

Sentezlenen gerçekleştirilen bu bileşikler, uygun çözücülerle kristallendirilmesi ile saflaştırıldıktan sonra, IR, elementel analiz, NMR, spektrofotometreleri kullanılarak yapısal olarak karakterize edildi.

IR spektroskopisi tekniği, temel titreşim frekansları IR bölgede olan organik bileşiklerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi ve yapıları hakkında bazı önbilgileri elde etmede kullanılır. Bazı katı ve sıvı maddelerin IR spektrumları kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımından yararlanılarak elde edilir. Bu uygulamada genellikle talyum bromür/talyum iyodürün bir karışık kristali veya germanyum veya çinko selenür levhalar kullanılır. İncelenecek örnek bu malzeme ile dıştan temas halindedir. Bu olayda ışık ara yüzeyden tam yansırken içinde örnek bulunan tarafa birkaç mm kadar girmekte ve kristale yeniden geri dönüp yoluna devam etmektedir. Işığın örnekle etkileştiği her ara yüzey bölgesinde absorpsiyon olanağı doğmakta ve böylece örneğin infrared spektrumu elde edilmektedir. Bu yöntemle iç yansıma spektroskopisi (IRS) veya azalan tam yansıma spektroskopisi (ATR) tekniği ile ele alındı. Elde edilen spektrumlar yardımcı kaynaklar [119] ve IR kolerasyon ile literatür bilgilerin faydalanılarak değerlendirildi.

Nükleer manyetik rezonans (NMR) ise atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı bir spektroskopi yöntemidir. Çekirdeklerin 4-900 MHz aralığındaki radyo frekans elektromanyetik ışınların absorpsiyonuyla, dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. En yaygın kullanılan çekirdekler  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ 'dür, ancak çoğu başka elementinde bazı izotopları da NMR ile gözlemlenebilir. NMR spektroskopisi incelenen bileşiğin yapısında bulunan atomların türü, manyetik çevreleri ve sayıları hakkında bilgi veren bir yöntemdir.  $\text{CDCl}_3$  ve DMSO gibi çözücülerde alınan NMR spektrumlarının yorumu, NMR korelasyon tabloları, literatür, kaynak kitaplardan ve bilgisayar programlarından faydalanılarak yapılmıştır [120].

### 2.3. Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar

Bu araştırmada elde edilen tüm bileşiklerin C,H ve N gibi elementel analizleri, Malatya İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarları ve Erciyes Üniversitesi Teknolojik ve Bilimsel Araştırma Merkezi'nde, FT-IR spektrumları Erciyes Üniversitesi Fen Fakóltesi Kimya Bölümü'nde, NMR spektrumları Erciyes Üniversitesi Teknolojik ve Bilimsel Araştırma Merkezi'nde alınmıştır.

Deneyler sırasında kullanılan araç ve cihazlar aşağıdaki sıralamada görölmektedir. Bunlardan gerektiği yerlerde yararlanılmaktadır.

- Bruker-400 MHz Ultra Shield NMR Spektrofotometresi,
- Shimadzu 8400 FT-IR Spektrofotometresi,
- Carlo-Erba 1180 HP 105 Model Elementel Analiz Cihazı,
- Electrothermal Marka 9200 Model Erime noktası Cihazı,
- Ayrıca deneyler süresince;
- Su Banyosu,
- Vakum Pompası,
- Buchi RE 111 Marka Rotary Evaporator,
- Isıtıcılı Magnetik Karıştırıcı
- Cmag Marka İnce Tabaka Kromatogram Cihazı (254/366 nm)
- DC Alufolien Kieselgel 60 / 254 Merck TLC levhaları
- Nüve Marka FN-500 Model Etüv (0-300 °C)
- R 17 Cot Marka Karıştırıcı

## **3. BÖLÜM**

### **DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

#### **3.1. Giriş**

Bu çalışmada daha önce araştırma laboratuvarımızda sentez edilen ve lakton halkası ihtiva etmesi nedeniyle oldukça aktif bir bileşik olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) bileşiğinin sentezi ve bunun da 2,4-dinitrofenilhidrazin ve *p*-nitrofenilhidrazin ile reaksiyonları sonucunda sırasıyla; 4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (**2**) ve 4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (**3**) bileşikleri elde edilmiştir. Daha sonra (**2**) ve (**3**) bileşiklerinin tiyonilklorür ile reaksiyonundan da sırasıyla; 4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü (**4**) ve 4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü (**5**) bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiklerle çeşitli ürelerle şimdiye kadar çalışılmamış olan reaksiyonları gerçekleştirildi. Bu araştırma sonucu literatüre orjinal izole edilmiş heterosiklik üre türevi bileşikler ve bunların elde edildiği reaksiyon metotları kazandırıldı.

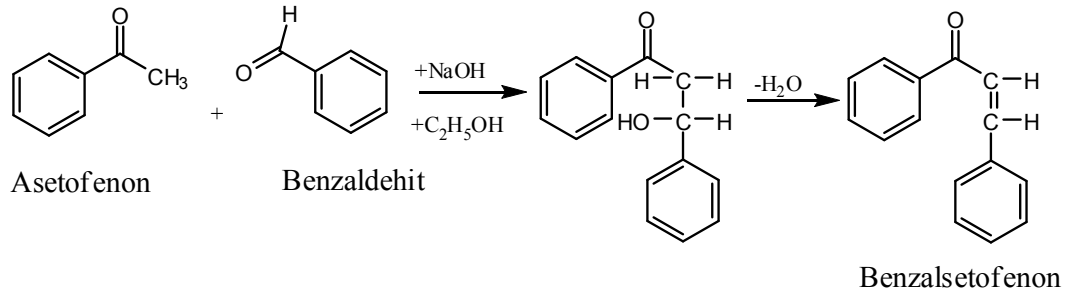
#### **3.2. (1) Bileşiğinin Sentezi**

Reaksiyonlarımızda başlangıç maddesi olarak kullanılan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) bileşiğinin sentez basamakları sırasıyla aşağıdaki gibidir.

##### **3.2.1. Benzalasetofenon Sentezi**

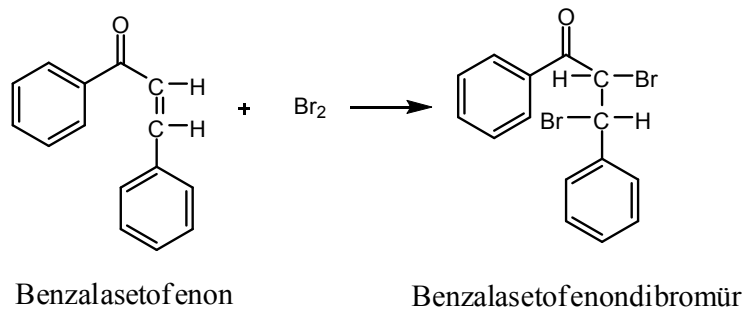
1 lt'lik üç boyunlu bir balona 22 g. NaOH konur. Üzerine bir mezürde karıştırılmış olan (200 ml su + 140 ml etil alkol) ilave edilir. Bir karıştırıcı vasıtasıyla buz üzerinde karıştırılarak çözülür. Sonra bir damlatma hunisi yardımıyla 51 ml destile asetofenon

yavaş yavaş damlatılır. Bu işlem tamamlandıktan sonra, 46 ml destile benzaldehit üç boyunlu balon içerisine birden dökülür. 5–6 saat tuz-buz karışımında karıştırılır. Bu esnada sıcaklık (-10) °C civarında tutulur. Arada 20 ml etil alkol ilave edilerek, kristalleşmenin daha iyi olması sağlanır. Çöken katı madde buzdolabında bir gece bekletilir. Vakumda süzildükten sonra (200 ml su + 140 ml etil alkol) ile yıkanır. İyice yıkanan madde bir petri kabına alınır. Sonra vakum desikatöründe, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde, iki gece bekletilerek kuruması sağlanır. Elde edilen madde açık sarı yuvarlak kristaller halinde olup, E.N: 58-59°C'dir [5,121].



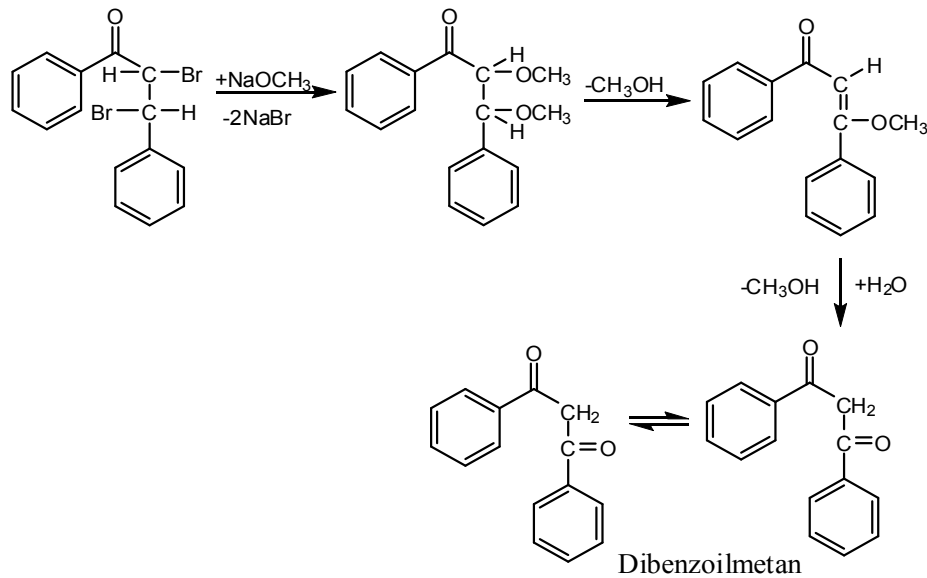
### 3.2.2. Benzalsetofenondibromür Sentezi

Tartılan 110 g. Benzalsetofenon, üç boyunlu balonda 200 ml CCl<sub>4</sub>'de tuz-buz ortamında çözüldükten sonra eşdeğer miktarda brom (27.2 ml) damlatma hunisi vasıtasıyla buzlu ortamda yavaş yavaş damlatılır. Bromlama işlemi, bromun renginin kaybolmadığı ilk ana kadar, karıştırma işlemi ise brom ilavesi bittikten sonra 1 saat daha sürdürülür. Vakumlanarak süzildükten sonra, fazla brom'un uzaklaştırılması için sıcak etil alkol ile iyice yıkanır. Petri kabına alınarak vakum desikatöründe, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde, kurutulur. Ürün, 11.8 g. civarındadır (verim % 70) [5,121].



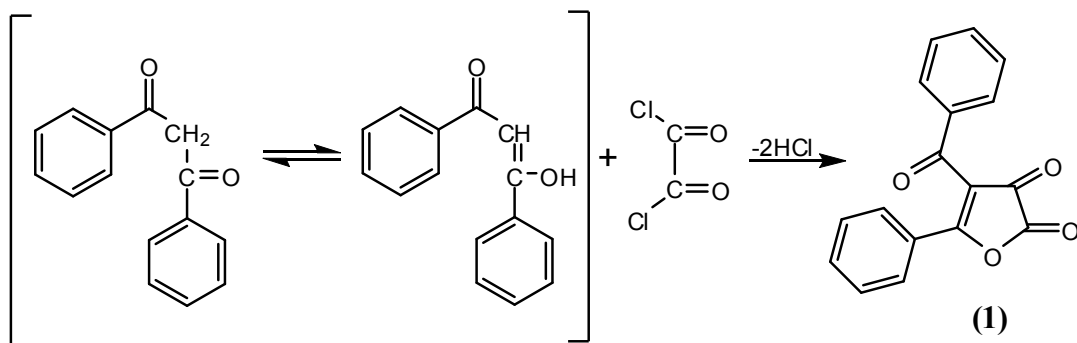
### 3.2.3. Dibenzoilmetan Sentezi

90 g. Benzalasetofenon-dibromür üç boyunlu balona konur ve üzerine 100 ml metil alkol ilave edilir. Diğer taraftan, şilifli kuru 300 ml'lik erlene, üzerinde  $\text{CaCl}_2$  kurutma başlığı bulunan geri soğutucu takılır. Önce 120 ml destile metanol erlen içerisine konur. Daha sonra küçük parçalar halinde metalik sodyum ilave edilir. 12 g. Metalik sodyum eklendikten sonra oluşmuş olan  $\text{NaOCH}_3$  damlatma hunisine alınır ve üç boyunlu balona monte edilir. Balonun diğer açık ucu kapatılır. Damlatma hunisindeki sodyum metilat ( $\text{NaOCH}_3$ ) yavaş yavaş balona ilave edilirken, sıcaklığın  $60-65^\circ\text{C}$  olmasına dikkat edilmelidir. Reaksiyon bu sıcaklıkta 1 saat daha sürdürülür. Süre tamamlandığında, ısıtma ve karıştırma işlemine son verilerek, soğuması için bekletilir. Soğukta 12 ml derişik  $\text{HCl}$  ilave edilir ( $\text{pH}=1$  olmalı). Daha sonra 8 ml  $\text{HCl}$  ilave edilir ve sıcakta 5 dakika karıştırıldıktan sonra, madde olduğu gibi, buzdolabında 1 saat bekletilir. Vakumlanarak süzülür ve % 50'lik 60 ml soğuk metanol, daha sonra da soğuk saf su ile yıkanır ve metanol' den kristallendirilir. Süzülen ürün vakum desikatöründe,  $\text{P}_2\text{O}_5$  üzerinde, kurutulur. **(1)**'in sentezinde oldukça kuru dibenzoilmetan ile çalışılmalıdır. İnce turuncu kristaller halinde elde edilen bu maddenin E.N:  $77-78^\circ\text{C}$ 'dir [5,121].



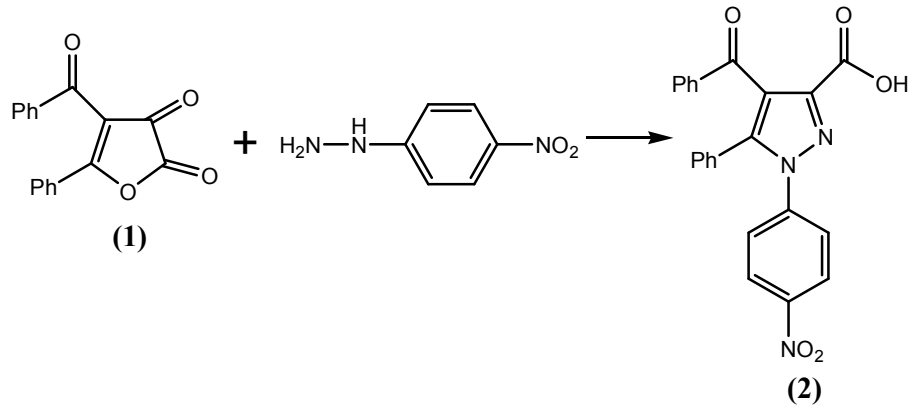
### 3.2.4. 4-Benzoil-5-Fenil-2,3-Furan-dion Bileşiğinin Sentezi (1)

10 g. Dibenzoilmetan 300 ml'lik şilifli bir erlene konur. Üzerine 100 ml'lik mutlak eter ilave edilerek çözülür. Sonra, üzerine 4.1 ml okzalil klorür ilave edilir.  $\text{CaCl}_2$  kurutma başlığı takılarak laboratuvar sıcaklığında 2-3 gün bekletilir. Sarı iğnemsî kristaller halinde çöken madde vakumlanarak süzülür ve  $\text{CCl}_4$ 'den kristallendirilir. Çöken kristal madde, vakum desikatöründe,  $\text{P}_2\text{O}_5$  üzerinde kurutulur [5,121]. E.N:  $120^\circ\text{C}$ ' dir, MA: 278.26 g/mol.



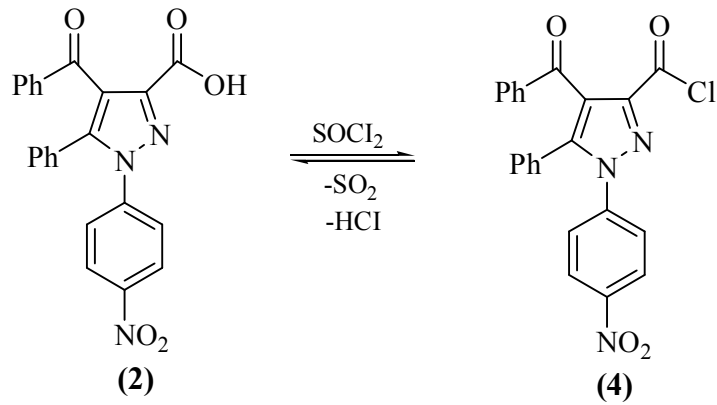
### 3.3. (1) Bileşiğinin p-nitrofenilhidrazin ile Reaksiyonu (2)

(1) Bileşiğinin p-nitrofenilhidrazin ile reaksiyonu, çalışma şartları literatürden alınarak yapıldı [14]. Bunun için 1:1 mol oranında (1) bileşiği ile p-nitrofenilhidrazin taze destile edilmiş benzende çözülerek  $\text{CaCl}_2$  başlıklı geri soğutucu altında, magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde sürekli karıştırılarak 4 saat ısıtıldı. Reaksiyon ortamı soğuduktan sonra, benzen rotavapordan atıldı. Geriye kalan ürün üzerine mutlak eter ilave edilip magnetle karıştırıldı. Eterde çöken ham ürün süzülerek asetik asitte kristallendirilerek saflaştırılması sonucunda reaktiflerden farklı yeni bir ürünün oluştuğu ince tabaka kromatografisi ile tespit edildi. Böylece literatürde verilen 4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karboksilli asit (2) bileşiği elde edildi [14]. E.N:  $249^\circ\text{C}$ ' dir, M.A. 413,38 g/mol.



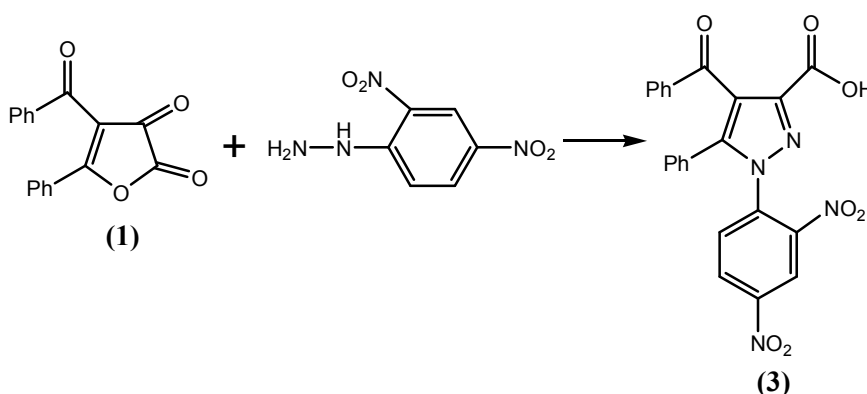
### 3.4. (2) Bileşiğinin Tiyonil klorür ile reaksiyonu (4)

(2) Bileşiğinin tiyonil klorür ile reaksiyonu, çalışma şartları literatürden alınarak yapıldı [14]. Bunun için şilifli bir balon içerisine konulan (2) bileşiği üzerine bir pipet yardımıyla tiyonil klorür'den 1:1 mol oranında ilave edilip üzerine  $\text{CaCl}_2$  kurutma başlıklı geri soğutucu takılarak,  $85^\circ\text{C}$ 'de su banyosunda 4.5 saat süreyle reaksiyon sürdürüldü. ( $\text{HCl}$  gazı çıkışı tamamlanıncaya kadar) Yapılan reaksiyon sonucu elde edilen ham ürünün, (2) bileşiğinden farklı bir madde olduğu TLC ile tespit edildi. Daha sonra Beilstein alev testi denemesiyle alevin yeşil renkte yanması bileşikte klorun varlığını gösterdi. Daha sonra, elde edilen ham ürün  $\text{CCl}_4$ 'den kristallendirilerek analize hazırlandı. Böylece çalışmalarımızın başlangıç bileşiklerinden birisi olan 4-benzoyl-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü (4) bileşiği elde edildi [14]. (E.N:  $167^\circ\text{C}$ ' dir, M.A. 431,83 g/mol.



### 3.5. (1) Bileşiğinin 2,4-Dinitrofenilhidrazin ile Reaksiyonu (3)

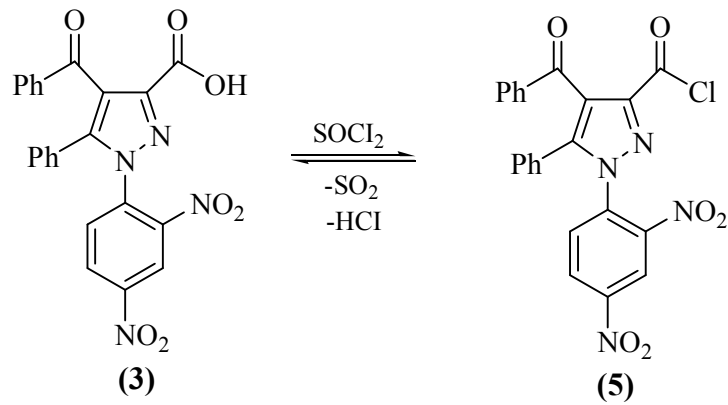
(1) bileşiğinin 2,4-dinitrofenilhidrazin ile reaksiyonu, çalışma şartları literatürden alınarak yapıldı [14]. Bunun için 1:1 mol oranında (1) bileşiği ile 2,4-dinitrofenilhidrazin taze destile edilmiş benzende çözülerek  $\text{CaCl}_2$  başlıklı geri soğutucu altında, magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde sürekli karıştırılarak 2 saat ısıtıldı. Reaksiyon ortamı soğuduktan sonra, benzen rotavapordan atıldı. Geriye kalan ürün üzerine sikloheksan ilavesi ile sarı renkli bir çökelti oluştu, çöken ham ürün süzülerek toluende kristallendirilerek saflaştırılması sonucunda reaktiflerden farklı yeni bir ürünün oluştuğu ince tabaka kromatografisi ile tespit edildi. Böylece literatürde verilen ve çalışmalarımızın başlangıç bileşiklerinden biri olan 4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (3) bileşiği elde edildi [14]. E.N: 223–224 °C’ dir, M.A. 458,38 g/mol.



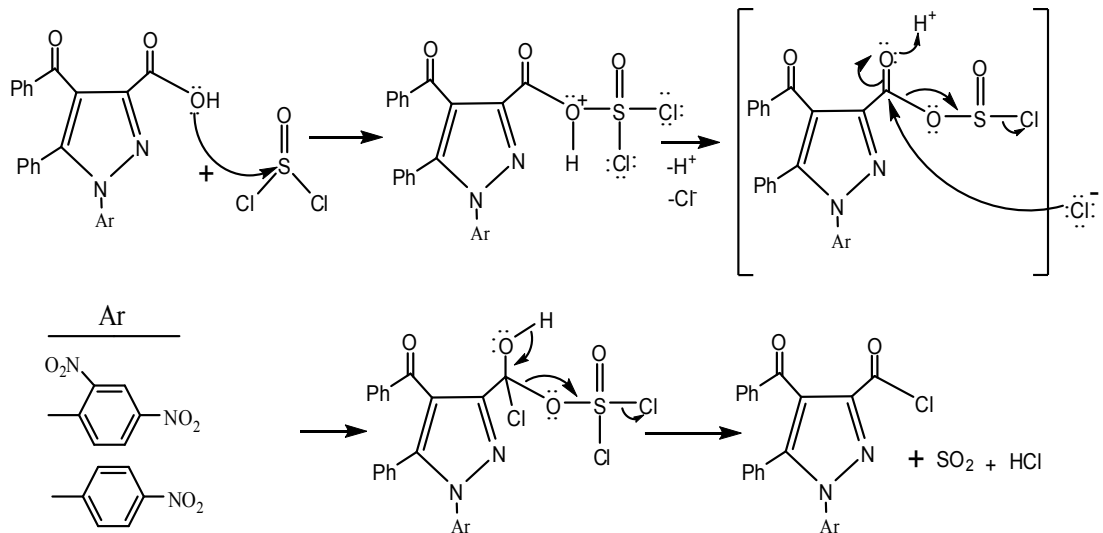
### 3.6. (3) Bileşiğinin Tiyonil klorür ile reaksiyonu (5)

(2) Bileşiğinin tiyonil klorür ile reaksiyonu, çalışma şartları literatürden alınarak yapıldı [90]. Bunun için şilifli bir balon içerisine konulan (3) bileşiği üzerine bir pipet yardımıyla tiyonilklorür’den 1:1 mol oranında ilave edilip üzerine  $\text{CaCl}_2$  kurutma başlıklı geri soğutucu takılarak, 85 °C’de su banyosunda 4 saat süreyle reaksiyon sürdürüldü. (HCl gazı çıkışı tamamlanıncaya kadar) Yapılan reaksiyon sonucu elde edilen ham ürünün, (3) bileşiğinden farklı bir madde olduğu TLC yardımı ile tespit edildi. Daha sonra Beilstein alev testi denemesiyle alevin yeşil renkte yanması bileşikte

klorun varlığını gösterdi. Daha sonra, elde edilen ham ürün  $\text{CCl}_4$ 'den kristallendirilerek vakum desikatöründe  $\text{P}_2\text{O}_5$  üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin **(5)** kapalı formülü  $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_6\text{Cl}$  olarak belirlendi [90]. E.N:  $238^\circ\text{C}$ ' dir, M.A. 476,83 g/mol.



### 3.7. (4) ve (5) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması



### 3.8. (4) ve (5) Bileşiklerinin Çeşitli Ürelerle Reaksiyonları

Literatürdeki ilgili reaksiyonlar incelendiğinde gerek pirazol karboksilik asit ve gerekse pirazol karboksilik asit klorürünün azotlu nükleofilik reaktiflerle etkileşerek üre türevi bileşikler oluşturduğu gözlenebilir [78,84,122]. **(4)** ve **(5)** bileşikleri  $-\text{COCl}$  elektrofilik

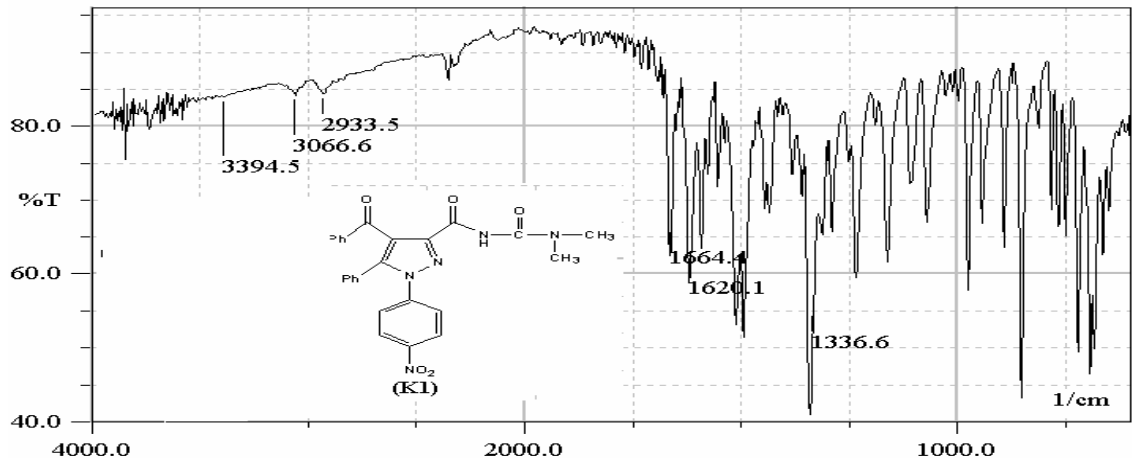
merkezine sahip aktif bileşikler olup nükleofilik bileşiklerle kolayca nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları verebilmektedir. Bu nedenle çeşitli ürelerle de böyle reaksiyonlar verebilecekleri düşünülmüş ve bu tez kapsamındaki çalışmalar yapılmıştır. Reaksiyonlarımız için; ksilen de başlangıç maddelerinin 1:1 mol oranında alınmasıyla, çeşitli sıcaklıklarda yapılan denemelerde, elde ettiğimiz sonuçlar literatüre paralel niteliktedir. Bu ürünlerin oluştuğu TLC, erime noktası tayinleri, elementel ve spektral analizler sonucunda tespit edildi.

### 3.8.1. (4) Bileşiğinin N,N-Dimetilüre ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan (4) bileşiği ile N,N-dimetilüre ksilende çözülerek 100 mL' lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcıda ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 4 saatlik reaksiyon sonrasında ksilen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı ham ürün üzerine yeteri miktarda mutlak dietileter ilave edildi. Karışım 24 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen açık kahverenkli ürün **K1** n-propanolde kristallendirilerek vakum desikatöründe  $P_2O_5$  üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N:  $209^0C$ ' dir.

Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin **K1** kapalı formülünün  $C_{26}H_{21}N_5O_5$  şeklinde olduğu belirlendi.

**K1** bileşiğinin Şekil 3.1' de görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde  $3394\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikler ürenin -NH- gruplarına ait titreşimleri,  $3100-3000\text{ cm}^{-1}$  arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini,  $3000-2900\text{ cm}^{-1}$  arasında yer alan pikler alifatik C-H gerilme titreşimini,  $1664-1620\text{ cm}^{-1}$  arasında yer alan pikler C=O titreşimlerini,  $1533-1400\text{ cm}^{-1}$ ' de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini,  $1337\text{ cm}^{-1}$ ' deki pik ise yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.



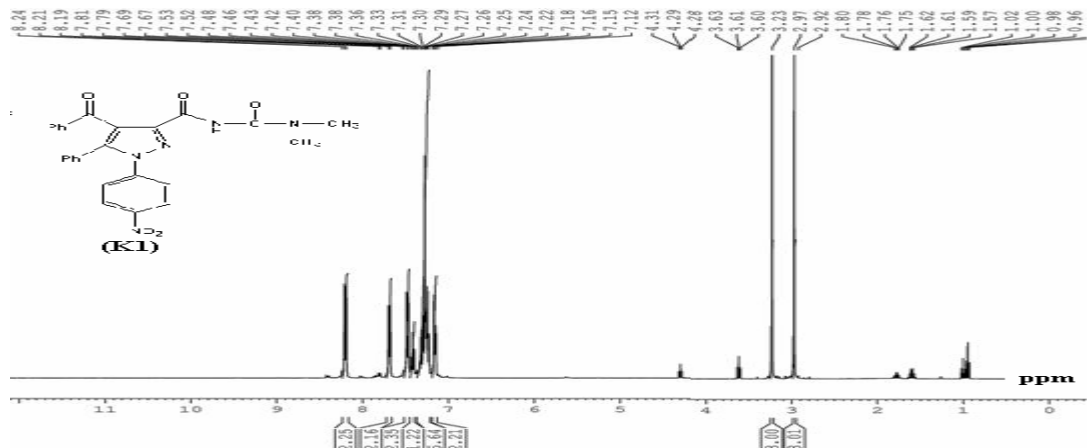
Şekil 3.1. **K1** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.2’ de görülen **K1** bileşiği 400 MHz’lik  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu  $\text{CDCl}_3$ ’ te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 8.20 ppm’deki pik -NH- protonunu temsil etmektedir. 7.70-7.02 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halkalardaki protonları gösterir. 3.23 ppm’deki ve 2.98 ppm’deki pikler alifatik C-H protonlarını temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

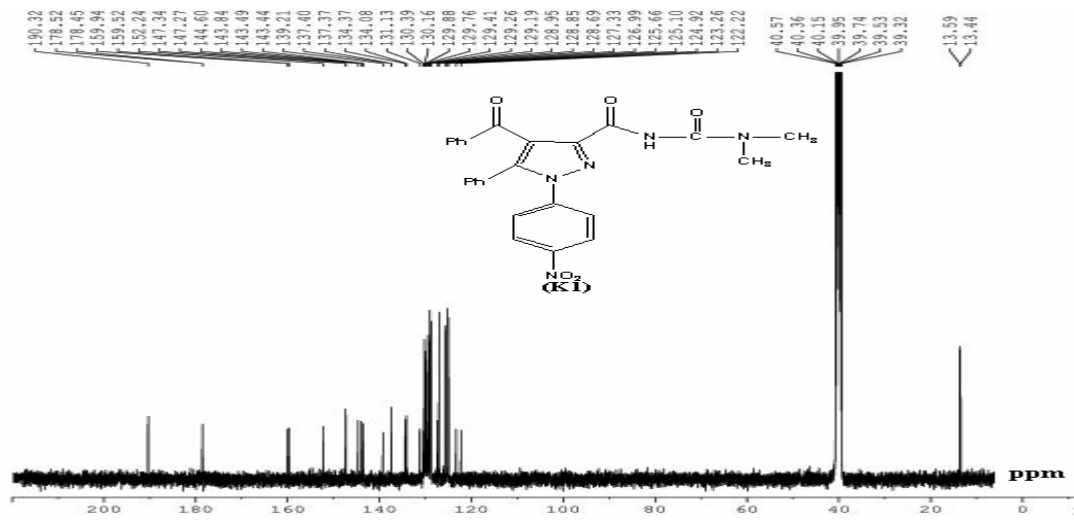
Kimyasal kayma ( $\delta$ :ppm): 8.20 7.70-7.02 3.23 2.98

İntegrasyon (proton sayısı): 1 14 3 3



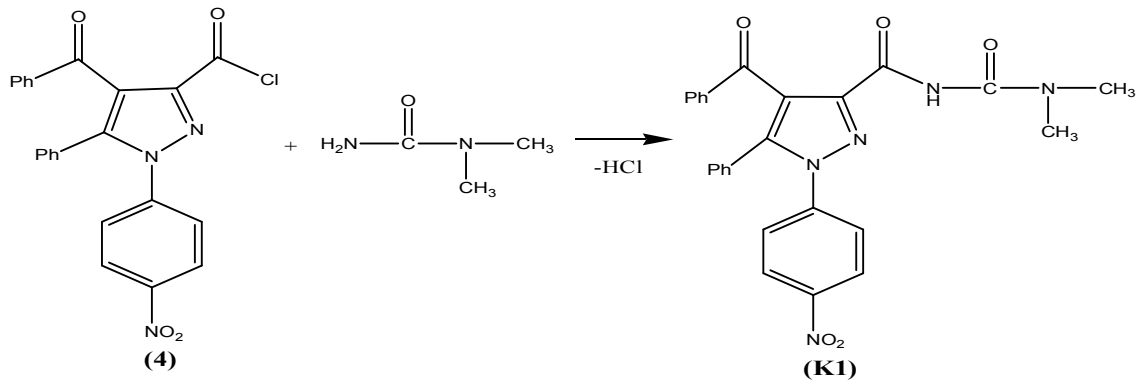
Şekil 3.2. **K1** bileşiği için  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

Şekil 3.3’ de görülen **K1** bileşiği 400 MHz’ lik  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu DMSO’de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 13.44 ve 13.59 ppm’de yer alan pikler alifatik  $-\text{CH}_3$  grubundaki karbonları, 122.22–159.52 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 159.94 ppm’ de görülen pikler aromatik yapıdaki  $-\text{C}-\text{NO}_2$  grubuna ait karbonu, 178.45 ppm ve 178.52 ppm’ de görülen pikler üre grubuna ait karbonil karbonlarını, 190.32 ppm’deki pikler ise benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil ettiği düşünülmektedir.



Şekil 3.3. **K1** bileşiği için  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **K1** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N',N'-dimetilüre olarak adlandırıldı.

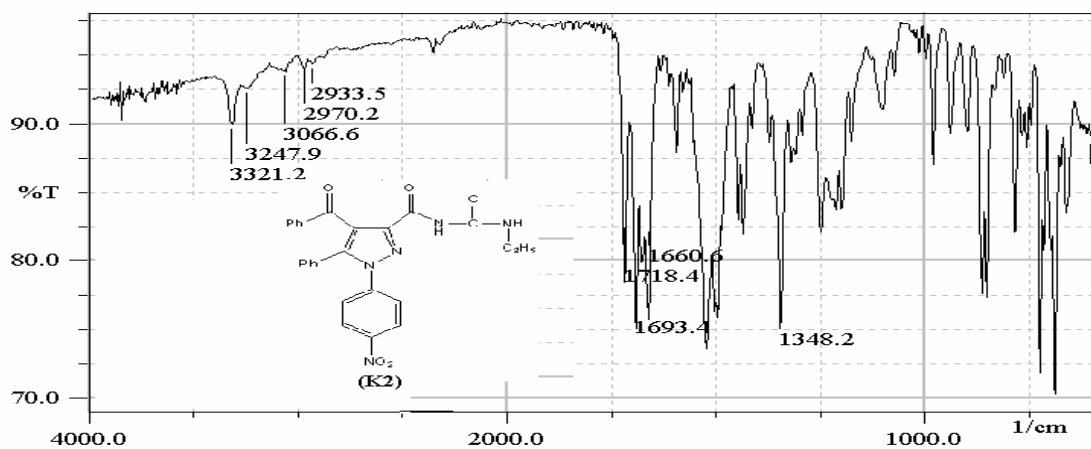


### 3.8.2. (4) Bileşiğinin N-Etilüre ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan (4) bileşiği ile N-etilüre ksilende çözülerek 100 mL' lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 4 saatlik reaksiyon sonrasında ksilen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı ham ürün üzerine yeteri miktarda mutlak dietileter ilave edildi. Karışım 24 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen açık kül renkli ürün **K2** n-propanolde kristallendirilerek vakum desikatöründe  $P_2O_5$  üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N:  $223^0C$ ' dir.

Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin **K2** kapalı formülünün  $C_{26}H_{21}N_5O_5$  şeklinde olduğu belirlendi.

**K2** bileşiğinin Şekil 3.4' de görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde  $3321$  ve  $3248\text{ cm}^{-1}$ ' de yer alan pikler ürenin -NH- gruplarına ait titreşimleri,  $3100$ - $3000\text{ cm}^{-1}$  arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini,  $3000$ - $2900\text{ cm}^{-1}$  yer alan pikler moloküldeki alifatik C-H titreşimlerini,  $1718\text{ cm}^{-1}$ ,  $1693\text{ cm}^{-1}$  ve  $1661\text{ cm}^{-1}$  de yer alan pikler C=O titreşimlerini,  $1550$ - $1420\text{ cm}^{-1}$ ' de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini,  $1348\text{ cm}^{-1}$ ' deki pik ise yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.

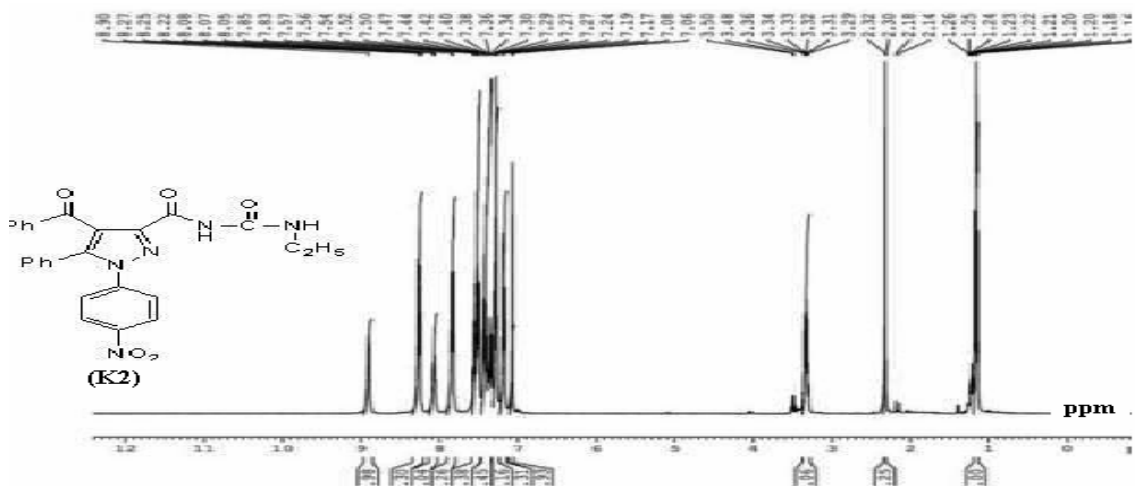


Şekil 3.4. **K2** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.5’ de görülen **K2** bileşiği 400 MHz’lik  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu  $\text{CDCl}_3$  ‘te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 8.90 ve 8.27 ppm’de yer alan pikler yapıdaki -NH- protonlarını temsil etmektedir. 8.22-7.06 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonları, 3.30 ppm’de görülen pik -CH<sub>2</sub>- protonlarını ve 1.20 ppm’de görülmekte olan pik ise metil protonlarına aittir.

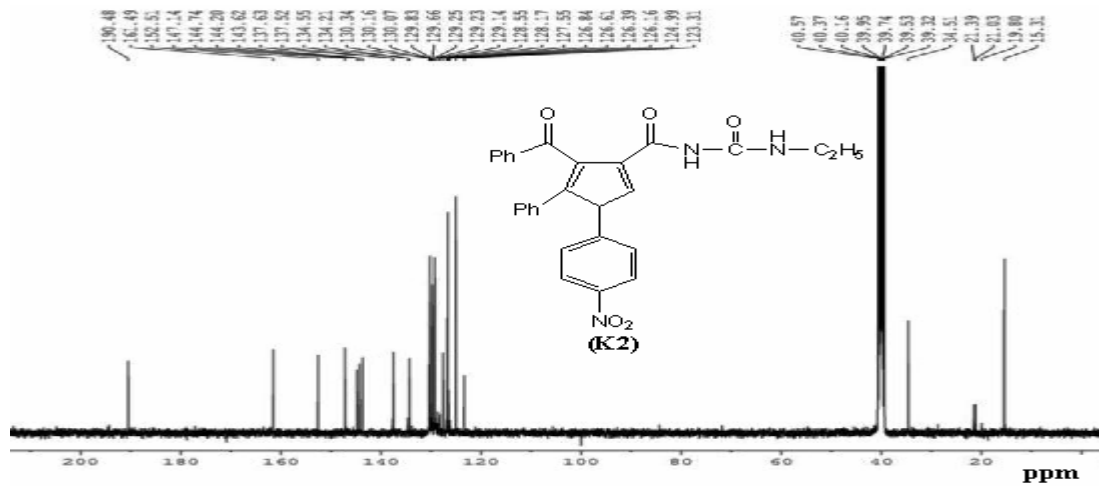
Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

|                                  |      |      |           |      |      |
|----------------------------------|------|------|-----------|------|------|
| Kimyasal kayma ( $\delta$ :ppm): | 8.90 | 8.27 | 8.22-7.06 | 3.30 | 1.20 |
| İntegrasyon(proton sayısı):      | 1    | 1    | 14        | 2    | 3    |



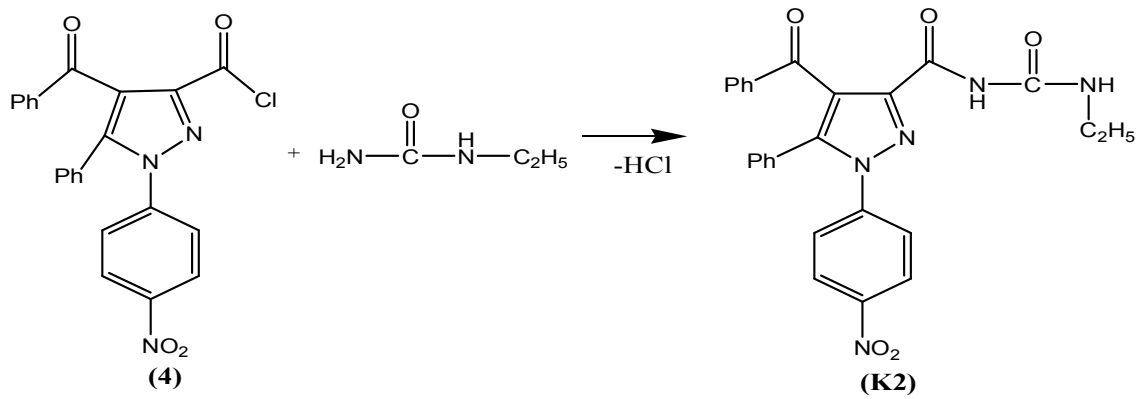
Şekil 3.5. **K2** bileşiği için  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

Şekil 3.6’ da görülen **K2** bileşiği  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu  $\text{CDCl}_3$  ‘te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 19.80 ppm’de görülen pik -CH<sub>3</sub> karbonunu, 34.51 ppm’ de yer alan pik -CH<sub>2</sub>- karbonunu, 123.31–144.74 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 147.14 ppm’de görülen pik aromatik yapıdaki -C-NO<sub>2</sub> grubuna ait karbonu, 152.51 ve 161.49 ppm’ de görülen pikler üre grubuna ait karbonil karbonlarını, 190.48 ppm’ deki pik ise benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil ettiği düşünülmektedir.



Şekil 3.6. **K2** bileşiği için  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen (**K2**) bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre N-[4-benzoyl-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N'-etilüre olarak adlandırıldı.



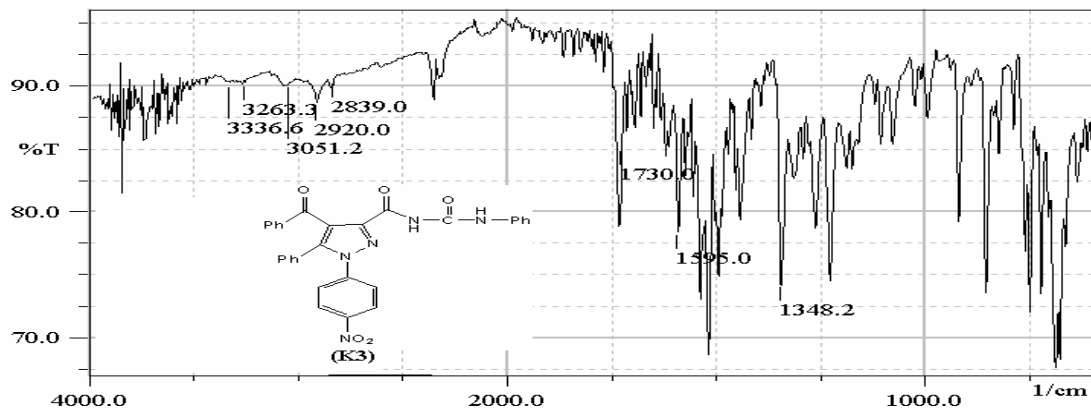
### 3.8.3. (4) Bileşiğinin N-Fenilüre ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan (**4**) bileşiği ile N-fenilüre ksilende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 4 saatlik reaksiyon sonrasında ksilen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı ham ürün üzerine yeteri miktarda mutlak dietileter ilave edildi. Karışım 24 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen açık sarı renkli ürün **K3** n-propanolde kristallendirilerek vakum

desikatöründe  $P_2O_5$  üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N:  $212^0C$ ' dir.

Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin **K3** kapalı formülünün  $C_{30}H_{21}N_5O_5$  şeklinde olduğu belirlendi.

**K3** bileşiğinin Şekil 3.7' de görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde  $3337$  ve  $3263\text{ cm}^{-1}$  de yer alan pikler üredeki -NH- gruplarına ait titreşimleri,  $3100-3000\text{ cm}^{-1}$  arasında yer alan pik moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini,  $1730-1693\text{ cm}^{-1}$  arasında yer alan pikler C=O titreşimlerini,  $1545-1400\text{ cm}^{-1}$  de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini,  $1348\text{ cm}^{-1}$  deki pik ise yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.



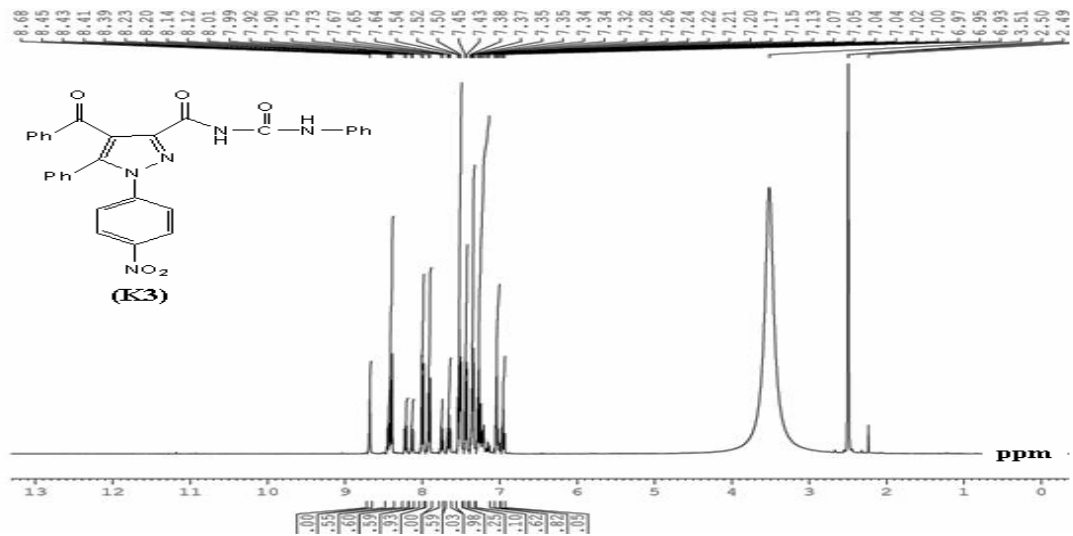
Şekil 3.7. **K3** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.8' de görülen **K3** bileşiği 400 MHz'lik  $^1H$ -NMR spektrumu DMSO'de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 8.68 ve 8.45 ppm'deki pikler N-H protonlarını temsil etmektedir. 8.25-6.95 ppm arasında yer alan pik grubu aromatik halkalardaki protonları göstermektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

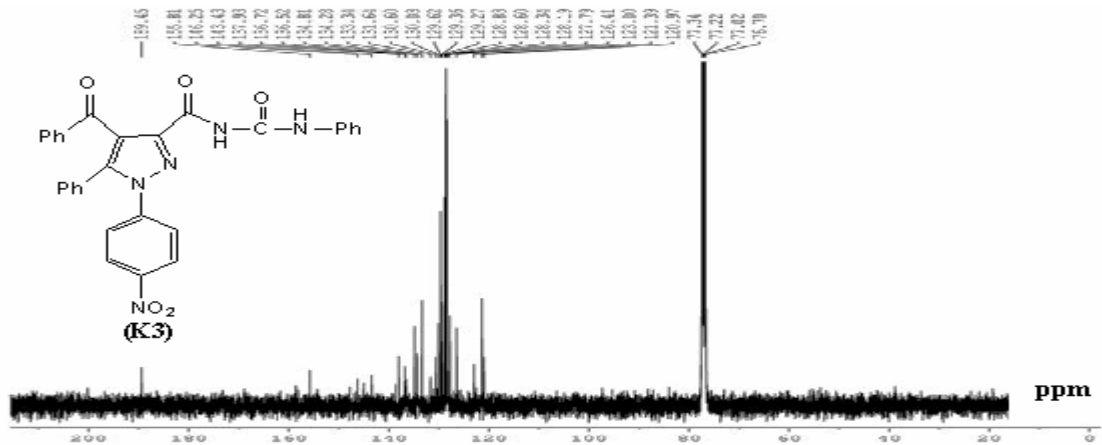
Kimyasal kayma ( $\delta$ :ppm): 8.68 8.45 8.25-6.95

İntegrasyon (proton sayısı): 1 1 19



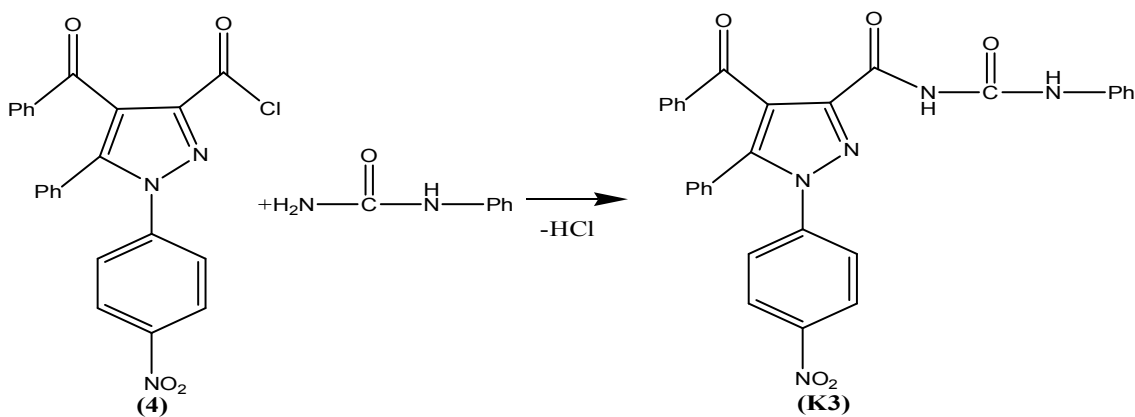
Şekil 3.8. **K3** bileşiği için  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

Şekil 3.9' da görülen **K3** bileşiği  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu  $\text{CDCl}_3$  'te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 120.97–137.90 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 143.43 ppm'deki pik  $-\text{C}-\text{NO}_2$  grubuna ait karbonu, 146.25 ve 155.81 ppm' de görülen pikler üre grubuna ait karbonil karbonlarını, 189.45 ppm' deki pik ise yapıdaki benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil etmektedir.



Şekil 3.9. **K3** bileşiği için  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **K3** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre N-[4-benzoyl-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N'-fenilüre olarak adlandırıldı.

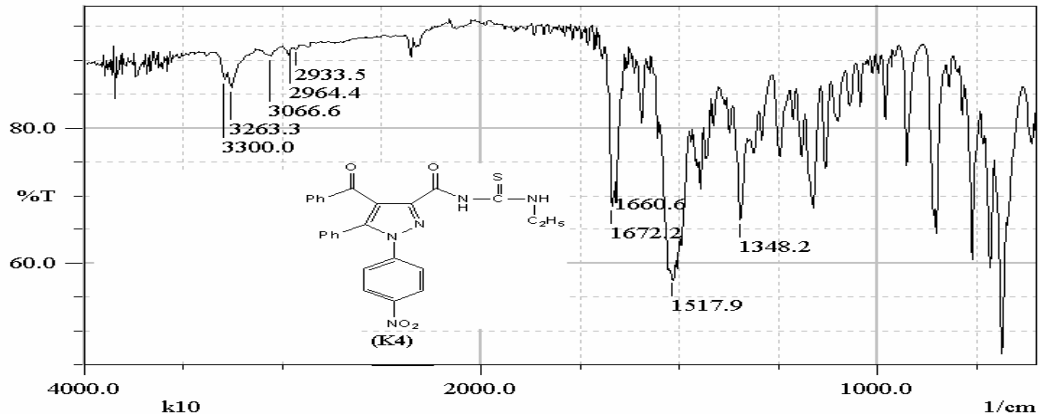


### 3.8.4. (4) Bileşiğinin N-Etiltiyoüre ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan **(4)** bileşiği ile N-etiltiyoüre ksilende çözülerek 100 mL' lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 4 saatlik reaksiyon sonrasında ksilen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağmsı ham ürün üzerine yeteri miktarda mutlak dietileter ilave edildi. Karışım 24 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen turuncu renkli ürün **K4** n-propanolde kristallendirilerek vakum desikatöründe  $P_2O_5$  üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N:  $195^0C$ ' dir.

Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin **K4** kapalı formülünün  $C_{26}H_{21}N_5O_4S$  şeklinde olduğu belirlendi.

**K4** bileşiğinin Şekil 3.10' da görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde  $3300$  ve  $3263\text{ cm}^{-1}$ , de yer alan pikler ürenin -NH- gruplarına ait titreşimleri,  $3100-3000\text{ cm}^{-1}$  arasında yer alan pik moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini,  $3000-2900\text{ cm}^{-1}$  yer alan pikler moloküldeki alifatik C-H titreşimlerini,  $1672\text{ cm}^{-1}$  ve  $1660\text{ cm}^{-1}$  de yer alan pikler C=O titreşimlerini,  $1517\text{ cm}^{-1}$ , de yer alan pik C=S gerilme titreşimini,  $1550-1420\text{ cm}^{-1}$ , de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini,  $1348\text{ cm}^{-1}$ , deki pik ise yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.



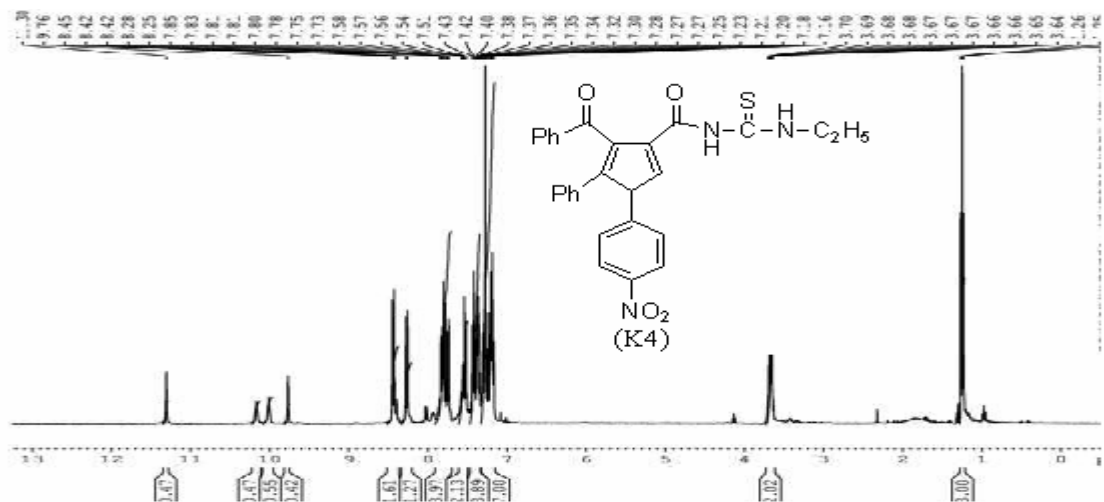
Şekil 3.10. **K4** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.11’ de görülen **K4** bileşiği 400 MHz’lik  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu  $\text{CDCl}_3$ ’ te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 9.70 ve 8.45 ppm’de yer alan pikler yapıdaki  $-\text{NH}-$  protonlarını temsil etmektedir. 8.30-7.02 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonları, 3.70 ppm’de görülen pik  $-\text{CH}_2-$  protonlarını ve 1.30 ppm’de görülmekte olan pik ise  $-\text{CH}_3$  protonlarına aittir.

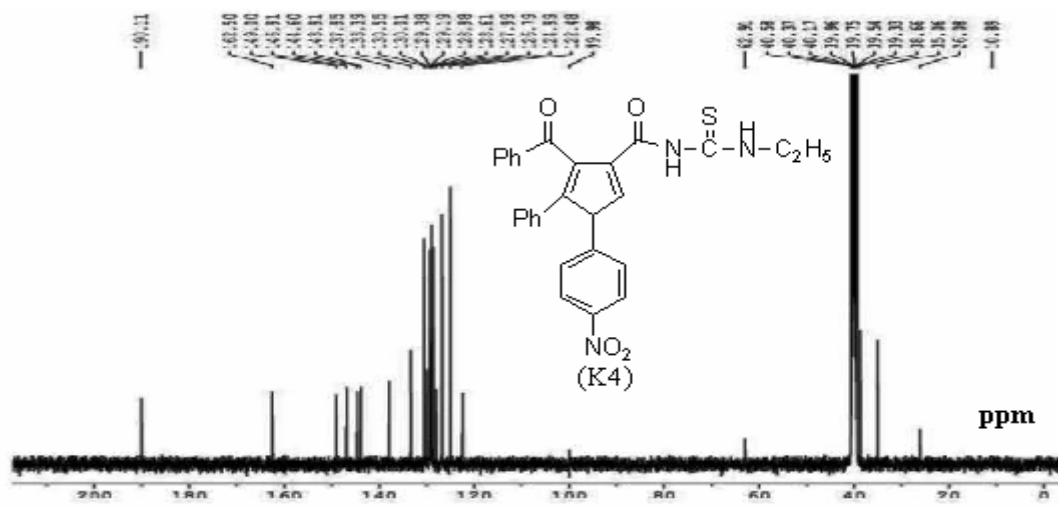
Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

Kimyasal kayma ( $\delta$ :ppm): 9.70 8.45 8.30–7.02 3.70 1.30

İntegrasyon(proton sayısı): 1 1 14 2 3

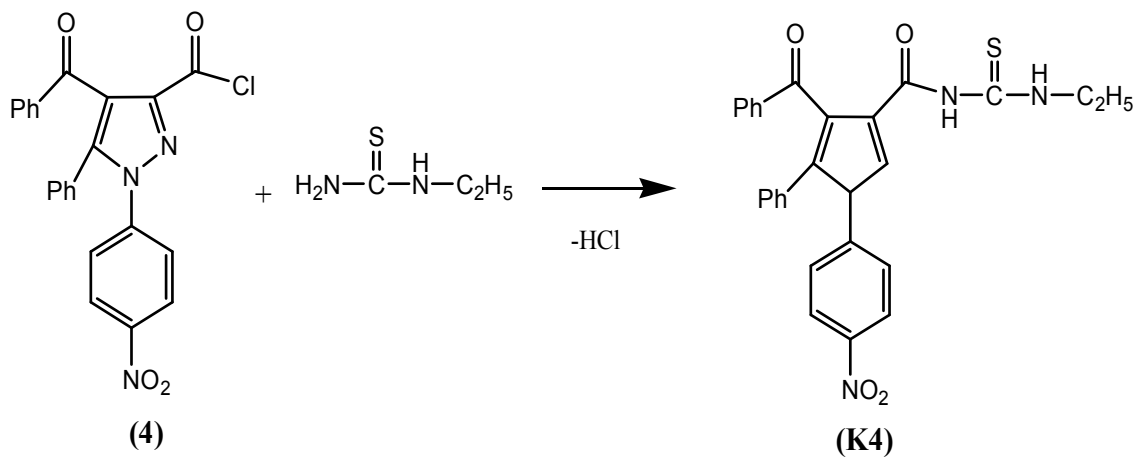


Şekil 3.12’ de görülen **K4** bileşiği  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu DMSO’ de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 26.08 ppm de görülen pik  $-\text{CH}_3$  gurubu karbonunu, 35.06 ppm’de görülen pik  $-\text{CH}_2-$  grubu karbonunu, 122.48–144.60 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 146.91 ppm’ de görülen pik aromatik yapıdaki  $-\text{C}-\text{NO}_2$  grubuna ait karbonu, 149.00 ppm’ deki görülen pik üre grubuna ait tiyo karbonil karbonunu, 162.50 ppm’de görülen pik ise üre grubuna ait karbonil karbonunu, 190.11 ppm ‘deki pik ise yapıdaki benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil etmektedir.



Şekil 3.12. **K4** bileşiği için  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **K4** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N’-etiltiyoüre olarak adlandırıldı.

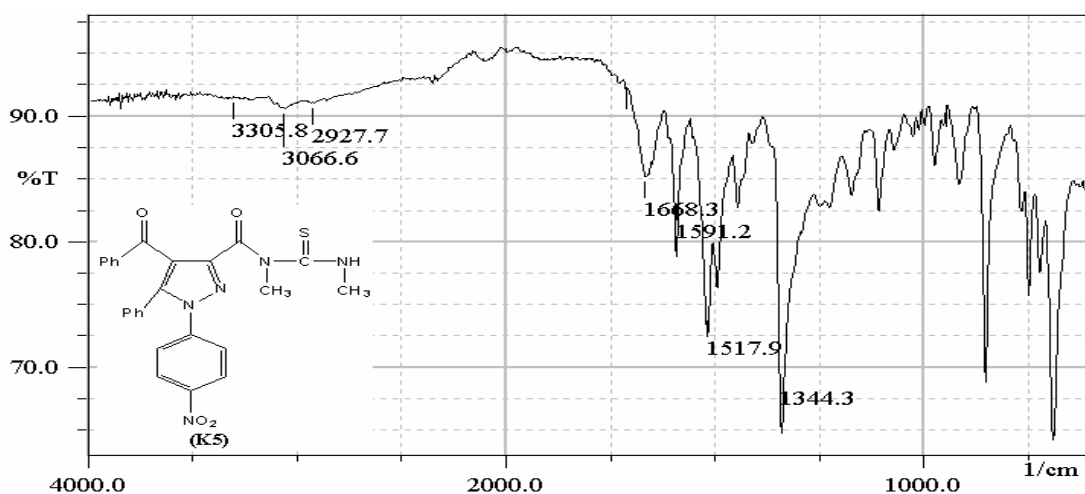


### 3.8.5. (4) Bileşiğinin N,N'-Dimetiltiyöre ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan (4) bileşiği ile N,N'-dimetiltiyöre ksilende çözülerek 100 mL' lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 4 saatlik reaksiyon sonrasında ksilen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı ham ürün üzerine yeteri miktarda mutlak dietileter ilave edildi. Karışım 24 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen açık sarı renkli ürün **K5** n-propanolde kristallendirilerek vakum desikatöründe P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N: 145<sup>0</sup>C' dir.

Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin **K5** kapalı formülünün C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S şeklinde olduğu belirlendi.

**K5** bileşiğinin Şekil 3.13' de görülen FT-IR spektrumunun incelendiğinde 3305 cm<sup>-1</sup> de yer alan pik üredeki -NH- grubuna ait titreşimleri, 3100-3000 cm<sup>-1</sup> arasında yer alan pik moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 3000-2900 cm<sup>-1</sup> yer alan pikler moloküldeki alifatik C-H titreşimlerini, 1668 cm<sup>-1</sup> ve 1591 cm<sup>-1</sup> de yer alan pikler C=O titreşimlerini, 1517 cm<sup>-1</sup> de yer alan pik C=S gerilme titreşimini, 1520-1400 cm<sup>-1</sup> de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini, 1344 cm<sup>-1</sup> deki pik ise yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.

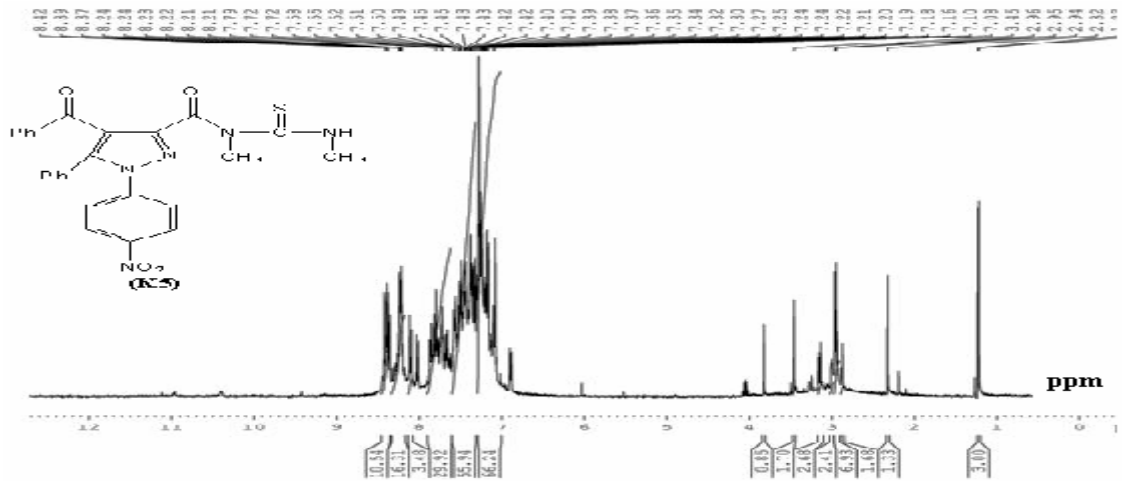


Şekil 3.13. **K5** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.14’ de görülen **K5** bileşiği 400 MHz’lik  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu  $\text{CDCl}_3$ ’te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 8.20 ppm’de yer alan pik yapıdaki -NH-protonunu temsil etmektedir. 7.70-7.02 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonları, 2.95 ve 1.20 ppm’de görülen pikler ise - $\text{CH}_3$  protonlarına aittir.

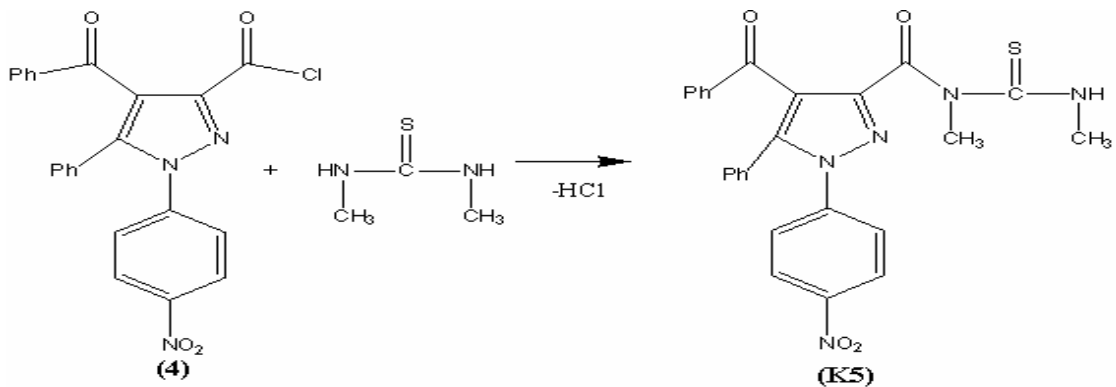
Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

|                                  |      |           |      |      |
|----------------------------------|------|-----------|------|------|
| Kimyasal kayma ( $\delta$ :ppm): | 8.20 | 7.70-7.02 | 2.95 | 1.20 |
| İntegrasyon (proton sayısı):     | 1    | 14        | 3    | 3    |



Şekil 3.14. **K5** bileşiği için  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **K5** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karbonil]-N,N’dimetiltiyoüre olarak adlandırıldı.

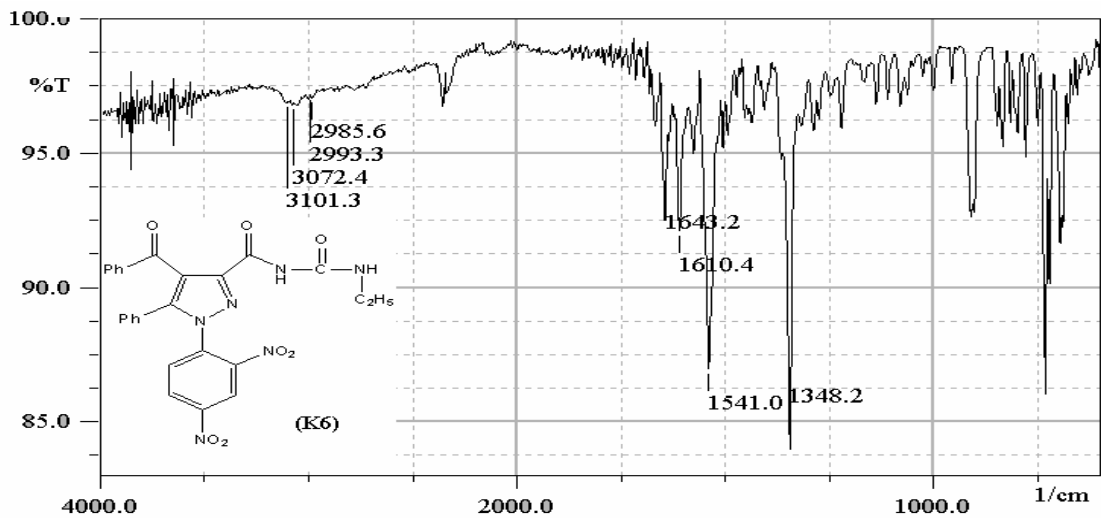


### 3.8.6. (5) Bileşiğinin N-Etilüre ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan (5) bileşiği ile N-etilüre ksilende çözülerek 100 mL' lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 4 saatlik reaksiyon sonrasında benzen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağmsı ham ürün üzerine yeteri miktarda mutlak dietileter ilave edildi. Karışım 24 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen açık sarı renkli ürün **K6** etil alkolde kristallendirilerek vakum desikatöründe  $P_2O_5$  üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N:  $201^0C$ 'dir.

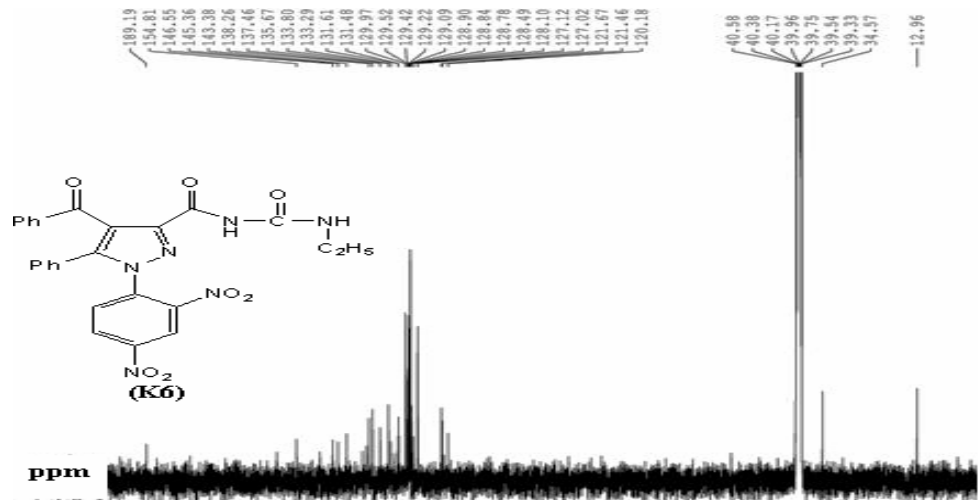
Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin **K6** kapalı formülünün  $C_{26}H_{20}N_6O_7$  şeklinde olduğu belirlendi.

**K6** bileşiğinin Şekil 3.15' de görülen FT-IR spektrumunun incelendiğinde  $3101\text{ cm}^{-1}$  de yer alan pikler ürenin -NH- gruplarına ait titreşimleri,  $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  arasında yer alan pik moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini,  $3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  yer alan pikler moloküldeki alifatik C-H titreşimlerini,  $1643\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$  arasında yer alan pikler C=O titreşimlerini,  $1541\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini,  $1348$  ve  $1260\text{ cm}^{-1}$  de yer alan pikler ise yapıdaki asimetric ve simetric N=O titreşimlerini temsil etmektedir.



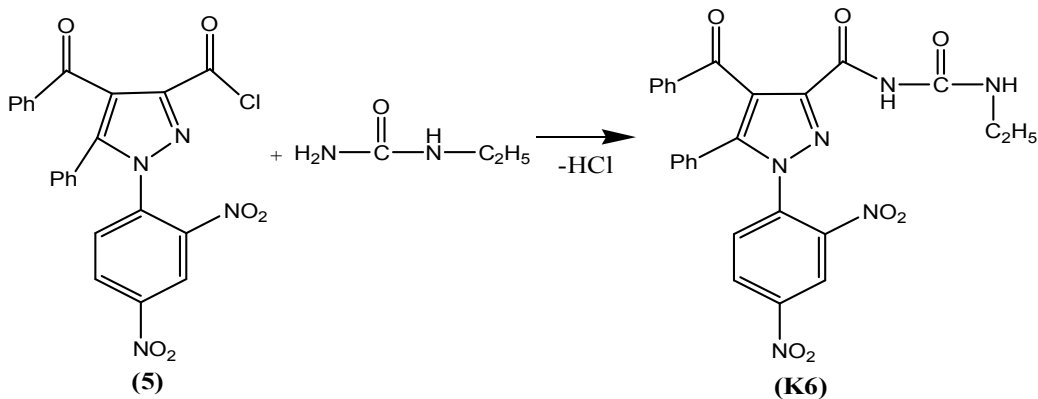
Şekil 3.15. **K6** bileşiği için FT-IR spektrumu.





Şekil 3.17. **K6** bileşiği için  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **K6** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre N-[4-benzoyl-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N'-etilüre olarak adlandırıldı.

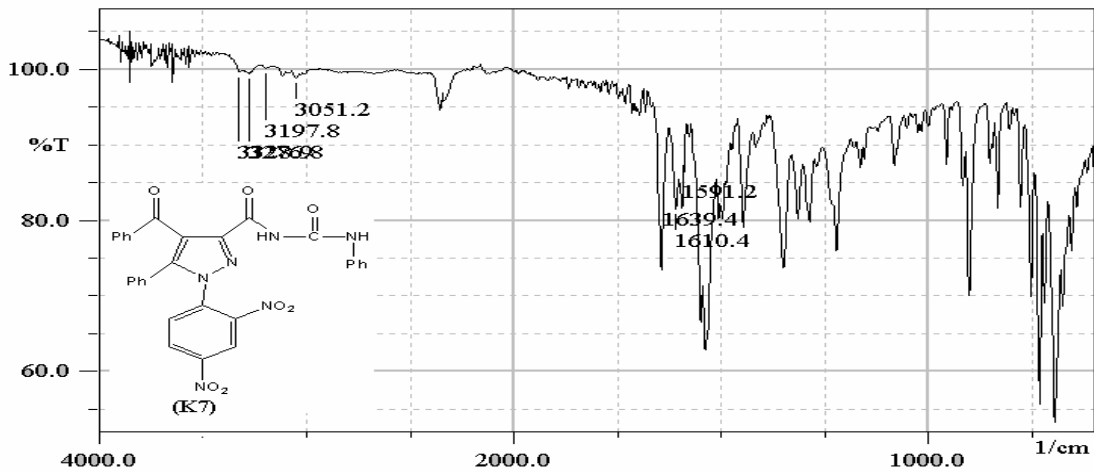


### 3.8.7. (5) Bileşiğinin N- Fenilüre ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan **(5)** bileşiği ile N-fenilüre ksilende çözülerek 100 mL' lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 4 saatlik reaksiyon sonrasında ksilen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı ham ürün üzerine yeteri miktarda mutlak dietileter ilave edildi. Karışım 24 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen beyazımsı ürün **K7** etil alkolde kristallendirilerek vakum desikatöründe  $\text{P}_2\text{O}_5$  üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N:  $175^\circ\text{C}$ ' dir.

Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin **K7** kapalı formülünün  $C_{30}H_{20}N_6O_7$  şeklinde olduğu belirlendi.

**K7** bileşiğinin Şekil 3.18’ de görülen FT-IR spektrumunun incelendiğinde 3328 ve 3198  $cm^{-1}$ ’ de yer alan pikler ürenin -NH- gruplarına ait titreşimleri, 3100-3000  $cm^{-1}$  arasında yer alan pik moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1639-1610  $cm^{-1}$  arasında yer alan pikler C=O titreşimlerini, 1600-1410  $cm^{-1}$ ’ de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini, 1350 ve 1245  $cm^{-1}$ ’ deki pikler ise yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.

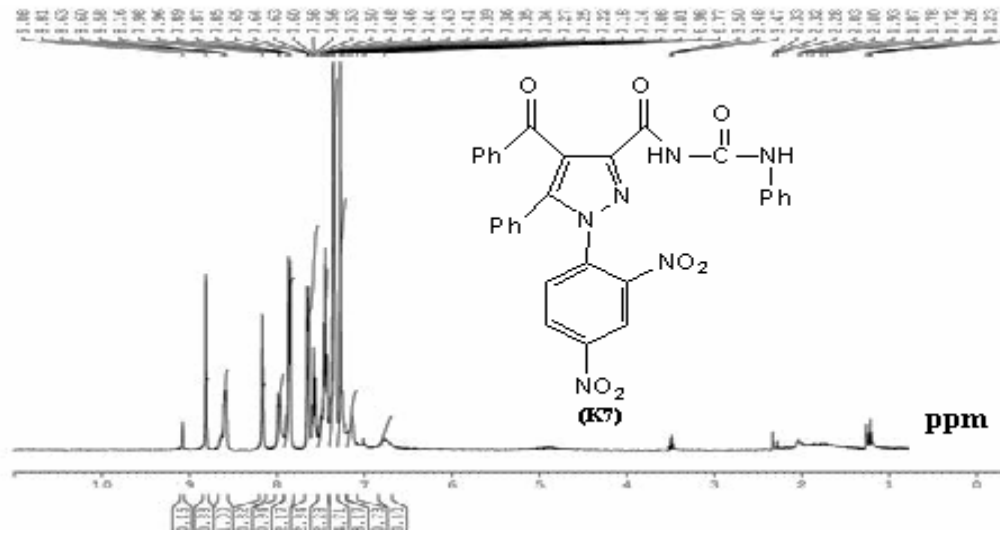


Şekil 3.18. **K7** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.19’ de görülen **K7** bileşiği 400 MHz’lik  $^1H$ -NMR spektrumu  $CDCl_3$ ’te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 8.80 ve 8.60 ppm’deki pikler N-H protonlarını temsil etmektedir. 8.20-7.1 ppm arasında yer alan pik grubu aromatik halkalardaki protonları gösterir.

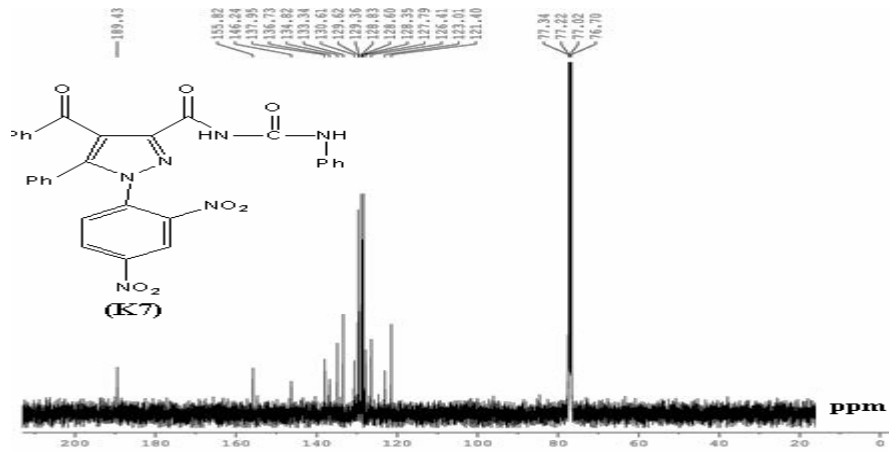
Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

|                                  |     |     |         |
|----------------------------------|-----|-----|---------|
| Kimyasal kayma ( $\delta$ :ppm): | 8.8 | 8.6 | 8.2-7.1 |
| İntegrasyon (proton sayısı):     | 1   | 1   | 18      |



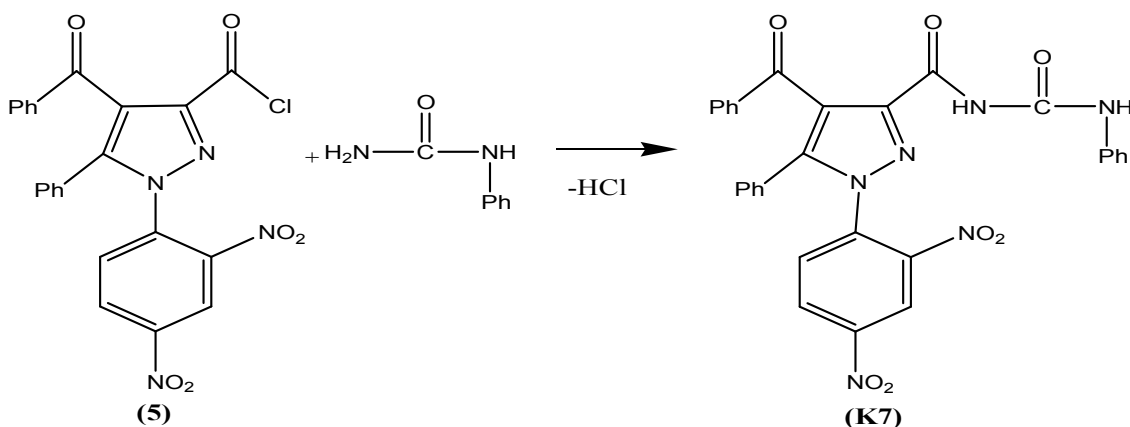
Şekil 3.19. **K7** bileşiği için  $^1\text{H}$ -NMR ve spektrumu.

Şekil 3.20’ de görülen **K7** bileşiği  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu DMSO’ de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 121.40–134.82 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 136.73 ve 137.95 ppm’deki pikler aromatik yapıdaki  $-\text{C}-\text{NO}_2$  grubuna ait karbonları, 146.24 ve 155.82 ppm’ de görülen pikler üre grubuna ait karbonil karbonlarını, 189.43 ppm’ deki pik ise benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil etmektedir.



Şekil 3.20. **K7** bileşiği için  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **K7** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre N-[4-benzoyl-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N’-fenilüre olarak adlandırıldı.

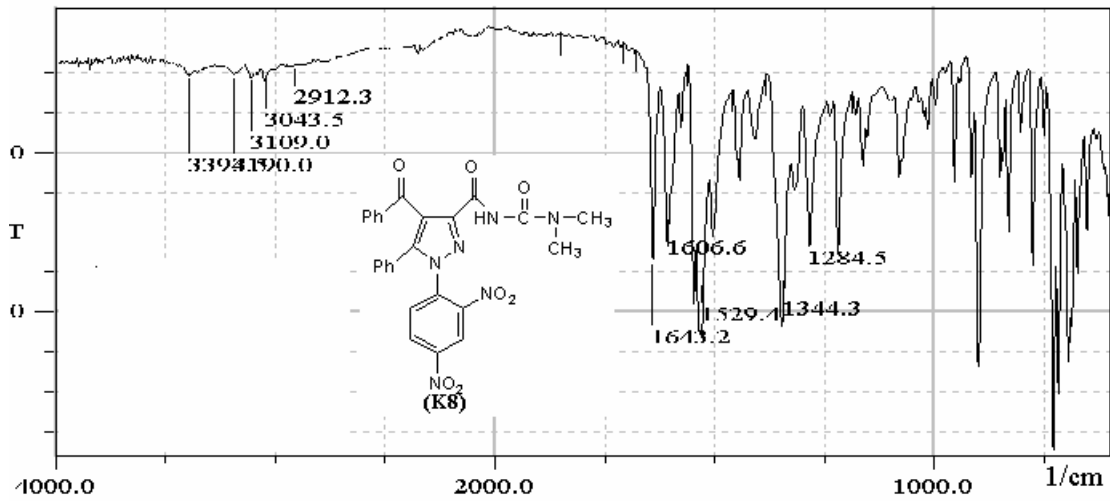


### 3.8.8. (5) Bileşiğinin N,N-Dimetilüre ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan (5) bileşiği ile N,N-dimetilüre ksilende çözülerek 100 mL' lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 4 saatlik reaksiyon sonrasında ksilen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı ham ürün üzerine yeteri miktarda mutlak dietileter ilave edildi. Karışım 24 saat magnetik karıştırıcı da laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen açık kahve renkli ürün **K8** n-propanolde kristallendirilerek vakum desikatöründe P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N: 164<sup>0</sup>C' dir.

Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin **K8** kapalı formülünün C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub> şeklinde olduğu belirlendi.

**K8** bileşiğinin Şekil 3.21' de görülen FT-IR spektrumunun incelendiğinde 3394 cm<sup>-1</sup>' de yer alan pik ürenin -NH- gruplarına ait titreşimleri, 3100-3000 cm<sup>-1</sup> arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 3000-2900 cm<sup>-1</sup> arasında yer alan pikler alifatik C-H gerilme titreşimini, 1643 -1606 cm<sup>-1</sup> arasında yer alan pikler C=O titreşimlerini, 1529-1450 cm<sup>-1</sup>' de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini, 1344 ve 1285 cm<sup>-1</sup>' deki pikler ise yapıdaki asimetric ve simetric N=O titreşimlerini temsil etmektedir.



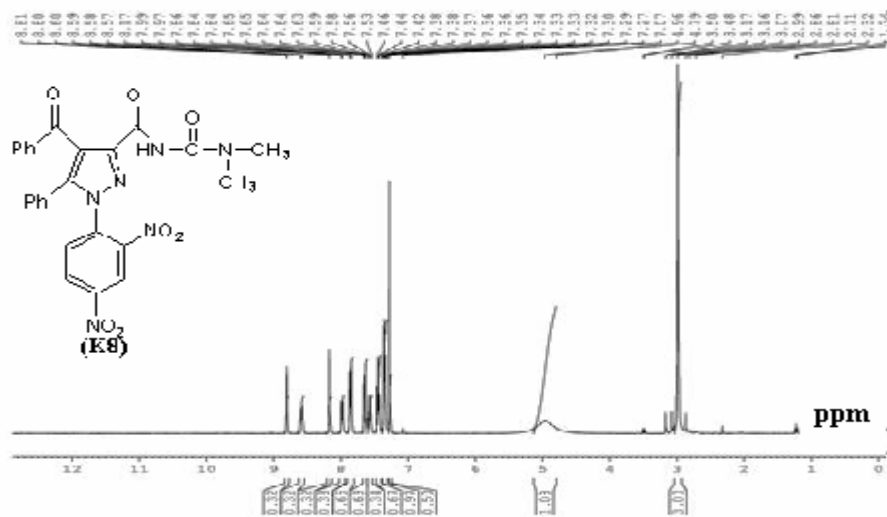
Şekil 3.21. **K8** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.22’ de görülen **K8** bileşiği 400 MHz’lık  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu  $\text{CDCl}_3$ ’te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 8.80 ppm’deki pik N-H protonunu temsil etmektedir. 8.60-7.20 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halkalardaki protonları gösterir. 3.00 ppm’deki pikler alifatik C-H protonlarını temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

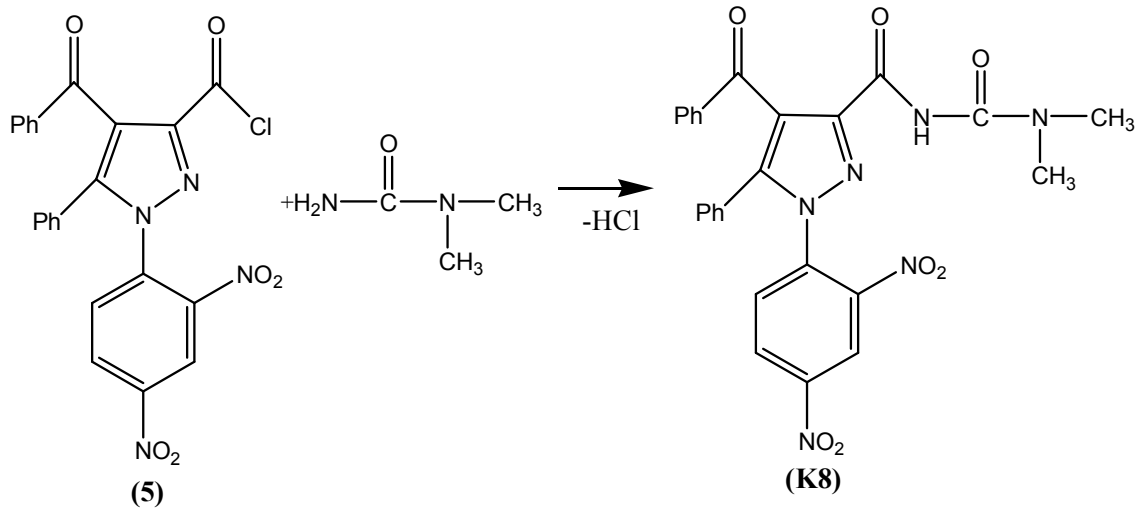
Kimyasal kayma ( $\delta$ :ppm): 8.80 8.60-7.2 3.0

İntegrasyon (proton sayısı): 1 13 6

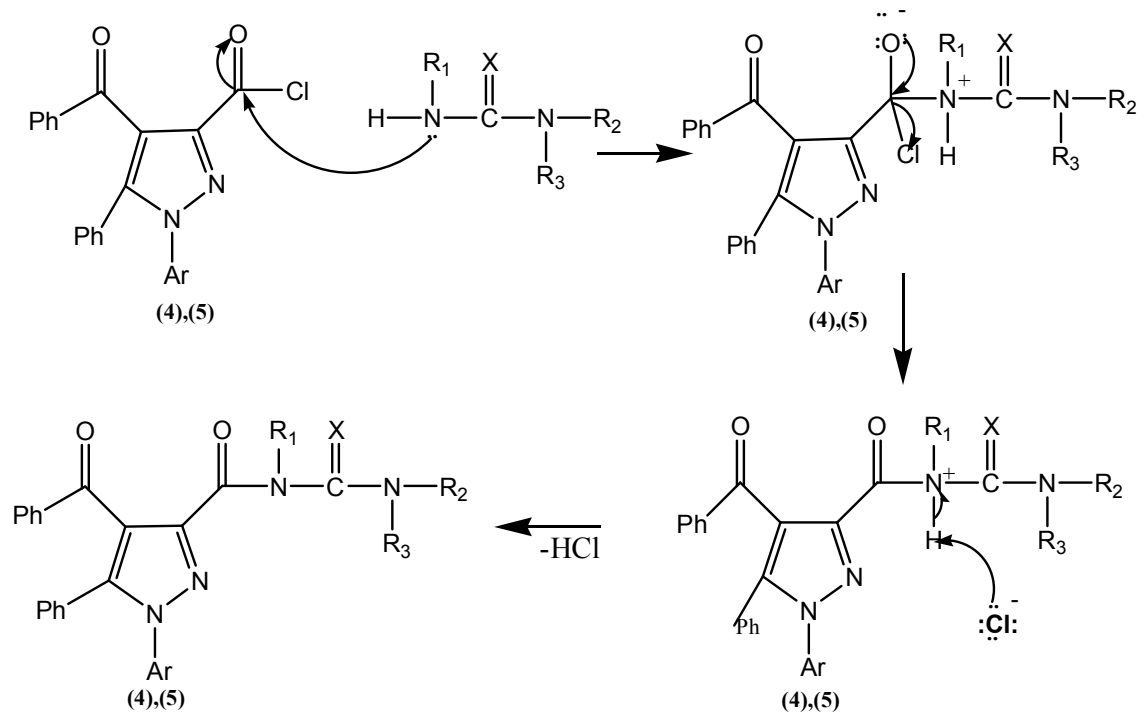


Şekil 3.22. **K8** bileşiği için  $^1\text{H}$ -NMR ve spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **K8** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre N-[4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N',N'-dimetilüre olarak adlandırıldı.



### 3.9. (K1-8) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması



| 4-5   | X | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>  | R <sub>3</sub>                |
|-------|---|-----------------|-----------------|-------------------------------|
| K1-K8 | O | H               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               |
| K2-K6 | O | H               | H               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| K3-K7 | O | H               | H               | Ph                            |
| K4    | S | H               | H               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| K5    | S | CH <sub>3</sub> | H               | CH <sub>3</sub>               |

|     | Ar |
|-----|----|
| (4) |    |
| (5) |    |

## 4. BÖLÜM

### BULGULAR

#### 4.1. N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N',N'-dimetilüre (K1)

0,50 g (4) bileşiği ve 0,10 g N,N-dimetilüre (1:1 mol) CaCl<sub>2</sub> başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat destile ksilende kaynatılır. Ksilen döner buharlaştırıcıdan atılır. Geriye kalan yağimsı kısım mutlak eter ile karıştırılır. Çöken açık kahverengi ham ürün süzülerek, n-propanolde kristallendirilir ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutulur.

Ürün 0,44 g, Verim %77, E.N: 209<sup>0</sup>C

Molekül formülü: C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub> (483 g/mol)

|            |   |          |          |          |
|------------|---|----------|----------|----------|
| Bileşen %  | : | <u>C</u> | <u>H</u> | <u>N</u> |
| Hesaplanan | : | 64.59    | 4.34     | 14.49    |
| Bulunan    | : | 64.45    | 4.02     | 14.70    |

FT-IR (cm<sup>-1</sup>) : 3394 (N-H), 3100-3000 (aromatik C-H), 3000-2900 (alifatik C-H), 1664-1620 (C=O), 1533-1400 (C≡C, C≡N), 1337 (C-N=O, asim., sim.).

<sup>1</sup>H-NMR (δ = ppm) : 2.98 ve 3.23 (s, 6H, alifatik), 7.02-7.70 (m, 14H, aromatik), 8.20 (s, 1H, -NH-).

<sup>13</sup>C-NMR (δ= ppm) : 13.44 ve 13.59 (CH<sub>3</sub>), 122.22-159.52 (21C, aromatik), 159.94 (-C-NO<sub>2</sub>), 178.45 ve 178.52 (-CO-NH-, -CO-N), 190.32 (-CO-Ph).

#### 4.2. N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N'-etilüre (K2)

0,50 g (4) bileşiği ve 0,10 g N-etilüre (1:1 mol) CaCl<sub>2</sub> başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat destile ksilende kaynatılır. Ksilen döner buharlaştırıcıdan atılır. Geriye kalan yağimsı kısım mutlak eter ile karıştırılır. Çöken açık külrengi ham ürün süzülerek, n-propanolde kristallendirilir ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutulur.

Ürün 0,48 g, Verim %86, E.N: 223<sup>0</sup>C

Molekül formülü: C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub> (483 g/mol)

|            |   |          |          |          |
|------------|---|----------|----------|----------|
| Bileşen %  | : | <u>C</u> | <u>H</u> | <u>N</u> |
| Hesaplanan | : | 64.59    | 4.34     | 14.49    |
| Bulunan    | : | 64.87    | 4.20     | 14.30    |

FT-IR (cm<sup>-1</sup>) : 3321,3247 (N-H), 3100-3000 (aromatik, C-H),  
3000-2900 (alifatik, C-H), 1718, 1693, 1661 (C=O),  
1550-1420 (C≡C, C≡N), 1348 (C-N=O, asim.,sim.).

<sup>1</sup>H-NMR (δ = ppm) : 1.20 (CH<sub>3</sub>), 3.30 (-CH<sub>2</sub>-), 7.06-8.22 (m, 14H, aromatik),  
8.27 (t, 1H, -NH-), 8.95 (s, 1H, -NH-).

<sup>13</sup>C-NMR (δ= ppm) : 19.80 (CH<sub>3</sub>), 34.51 (-CH<sub>2</sub>-), 123.31-144.74 (21C,  
aromatik), 147.14 (-C-NO<sub>2</sub>), 152.51,161.49 (-CO-NH-, -CO-  
NH), 190.48 (-CO-Ph).

#### 4.3. N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N'-fenilüre (K3)

0,50 g (4) bileşiği ve 0,16 g N-fenilüre (1:1 mol) CaCl<sub>2</sub> başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat destile ksilende kaynatılır. Ksilen döner buharlaştırıcıdan atılır. Geriye kalan yağimsı kısım mutlak eter ile karıştırılır. Çöken açık sarı renkli ham ürün süzülerek, n-propanolde kristallendirilir ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutulur.

Ürün 0,40 g, Verim %66, E.N: 212<sup>0</sup>C

Molekül formülü:  $C_{30}H_{21}N_5O_5$  (531 g/mol)

|            |   |          |          |          |
|------------|---|----------|----------|----------|
| Bileşen %  | : | <u>C</u> | <u>H</u> | <u>N</u> |
| Hesaplanan | : | 67.79    | 3.95     | 13.18    |
| Bulunan    | : | 68.10    | 3.69     | 13.04    |

FT-IR ( $cm^{-1}$ ) : 3337, 3263 (N-H), 3100-3000 (aromatik, C-H), 1730-1693 (C=O), 1545-1400 ( $C\equiv C$ ,  $C\equiv N$ ), 1348 (C-N=O, asim., sim.).

$^1H$ -NMR ( $\delta$  = ppm) : 6.95-8.25 (m, 19H, aromatik), 8.45 (s, 1H, -NH-),  
8.68 (s, 1H, -NH-).

$^{13}C$ -NMR ( $\delta$ = ppm) : 120.97-137.90 (27C, aromatik), 143.43 (-C-NO<sub>2</sub>)  
146.25, 155.81 (-CO-NH, -CO- NH), 189.45 (-CO-Ph).

#### 4.4. N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N'-etiltiyöüre (K4)

0,50 g (4) bileşiği ve 0,12 g N-etiltiyöüre (1:1 mol)  $CaCl_2$  başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat destile ksilende kaynatılır. Ksilen döner buharlaştırıcıdan atılır. Geriye kalan yağimsı kısım mutlak eter ile karıştırılır. Çöken turuncu ham ürün süzülerek, n-propanolde kristallendirilir ve  $P_2O_5$  üzerinde kurutulur.

Ürün 0,47 g, Verim %81, E.N: 195<sup>0</sup>C

Molekül formülü:  $C_{26}H_{21}N_5O_4S$  (499 g/mol)

|            |   |          |          |          |          |
|------------|---|----------|----------|----------|----------|
| Bileşen %  | : | <u>C</u> | <u>H</u> | <u>N</u> | <u>S</u> |
| Hesaplanan | : | 62.52    | 4.20     | 14.03    | 6.41     |
| Bulunan    | : | 62.66    | 4.17     | 13.85    | 6.17     |

FT-IR ( $cm^{-1}$ ) : 3300, 3263 (N-H), 3100-3000 (aromatik, C-H), 3000-2900 (alifatik C-H), 1660, 1672 (C=O), 1517 (C=S), 1550-1420 ( $C\equiv C$ ,  $C\equiv N$ ), 1348 (C-N=O, asim., sim.).

$^1H$ -NMR ( $\delta$  = ppm) : 1.30 (CH<sub>3</sub>), 3.70 (CH<sub>2</sub>), 7.02-8.30 (m, 14H, aromatik),

8.45 (t, 1H, -NH-), 9.70 (s, 1H, -NH-).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\delta$ = ppm) : 26.08 ( $\text{CH}_3$ ), 35.06 ( $\text{CH}_2$ ), 122.48-144.60 (21C, aromatik),  
146.91 ( $-\text{C}-\text{NO}_2$ ), 149.00, 162.50 ( $-\text{C}=\text{S}-\text{NH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}-\text{NH}$ ),  
190.11 ( $-\text{C}=\text{O}-\text{Ph}$ ).

#### 4.5. N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N,N'-dimetiltiyöre (K5)

0,50 g (4) bileşiği ve 0,12 g N,N-dimetilüre (1:1 mol)  $\text{CaCl}_2$  başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat destile ksilende kaynatılır. Ksilen döner buharlaştırıcıdan atılıp, geriye kalan yağimsı kısım mutlak eter ile karıştırılır. Çöken açık sarı ham ürün süzülerek, n-propanolde kristallendirilir ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  üzerinde kurutulur.

Ürün 0,42 g, Verim %72, E.N:  $145^\circ\text{C}$

Molekül formülü:  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$  (499 g/mol)

|            |   |          |          |          |          |
|------------|---|----------|----------|----------|----------|
| Bileşen %  | : | <u>C</u> | <u>H</u> | <u>N</u> | <u>S</u> |
| Hesaplanan | : | 62.52    | 4.20     | 14.03    | 6.41     |
| Bulunan    | : | 62.40    | 3.97     | 14.31    | 6.25     |

FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3305 (N-H), 3100-3000 (aromatik, C-H), 3000-2900 (alifatik, C-H) 1668, 1591 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1517( $\text{C}=\text{S}$ ), 1520-1400 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1344 ( $\text{C}-\text{N}=\text{O}$ , asim.,sim.).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$  = ppm) : 1.20 ( $\text{CH}_3$ ), 2.95 ( $\text{CH}_3$ ), 7.02-7.70 (m, 14H, aromatik),  
8.20 (q, 1H, -NH-).

#### 4.6. N-[4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbonil]-N'-etilüre (K6)

0,50 g (4) bileşiği ve 0,09 g N-etilüre (1:1 mol)  $\text{CaCl}_2$  başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat destile ksilende kaynatılır. Ksilen döner buharlaştırıcıdan atılır. Geriye

kalan yağimsı kısım mutlak eter ile karıştırılır. Çöken açık sarı renkli ham ürün süzülerek, etil alkolde kristallendirilir ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutulur.

Ürün 0,46 g, Verim %83, E.N: 195<sup>0</sup>C

Molekül formülü: C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub> (528 g/mol)

|            |   |          |          |          |
|------------|---|----------|----------|----------|
| Bileşen %  | : | <u>C</u> | <u>H</u> | <u>N</u> |
| Hesaplanan | : | 59.09    | 3.78     | 15.91    |
| Bulunan    | : | 58.90    | 3.66     | 16.10    |

FT-IR (cm<sup>-1</sup>) : 3101 (N-H), 3100-3000 (aromatik,C-H), 3000-2900 (alifatik C-H), 1643-1610 (C=O), 1541-1400 (C≡C, C≡N), 1348, 1260 (C-N=O, asim.,sim.).

<sup>1</sup>H-NMR (δ = ppm) : 1.10 (CH<sub>3</sub>), 2.80 (CH<sub>2</sub>), 7.20-8.80 (m, 13H, aromatik), 8.90 (t, 1H, -NH-), 9.10 (s, 1H, -NH-).

<sup>13</sup>C-NMR (δ= ppm) : 12.96 (CH<sub>3</sub>), 34.57 (CH<sub>2</sub>), 120.18-138.26 (21C, aromatik), 143.38,145.36 (-C-NO<sub>2</sub>), 146.55, 154.81 (-CO-NH-,CO-NH-), 189.19 (-CO-Ph).

#### 4.7. N-[4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karbonil]-N'-fenilüre (K7)

0,50 g (4) bileşiği ve 0,14 g N-fenilüre (1:1 mol) CaCl<sub>2</sub> başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat destile ksilende kaynatılır. Ksilen döner buharlaştırıcıdan atılır. Geriye kalan yağimsı kısım mutlak eter ile karıştırılır. Çöken beyazımsı ham ürün süzülerek, etil alkolde kristallendirilir ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutulur.

Ürün 0,41 g, Verim %68, E.N: 175<sup>0</sup>C

Molekül formülü: C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub> (576 g/mol)

|            |   |          |          |          |
|------------|---|----------|----------|----------|
| Bileşen %  | : | <u>C</u> | <u>H</u> | <u>N</u> |
| Hesaplanan | : | 62.50    | 3.47     | 14.58    |

Bulunan : 62.65 3.60 14.45

FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3328, 3198 (N-H), 3100-3000 (aromatik, C-H), 1639-1610 (C=O), 1600-1410 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1350, 1245 (C-N=O, asim., sim.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta = \text{ppm}$ ) : 7.10-8.20 (m, 18H, aromatik), 8.60 (s, 1H, -NH-), 8.80 (s, 1H, -NH-).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta = \text{ppm}$ ) : 121.40-134.82 (27C, aromatik), 136.73, 137.95 (-C-NO<sub>2</sub>) 146.24, 155.82 (-CO-NH, -CO-NH), 189.43 (-CO-Ph).

#### 4.8. N-[4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karbonil]-N',N'-dimetilüre (K8)

0,50 g (**4**) bileşiği ve 0,09 g N,N-dimetilüre (1:1 mol) CaCl<sub>2</sub> başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat destile ksilende kaynatılır. Ksilen döner buharlaştırıcıdan atılır. Geriye kalan yağimsı kısım mutlak eter ile karıştırılır. Çöken açık kahverengi ham ürün süzülerek, n-propanolde kristallendirilir ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutulur.

Ürün 0,45 g, Verim %82, E.N: 164<sup>0</sup>C

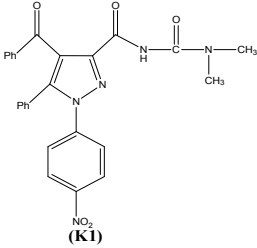
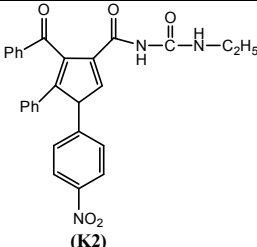
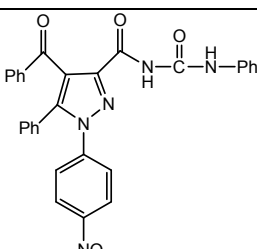
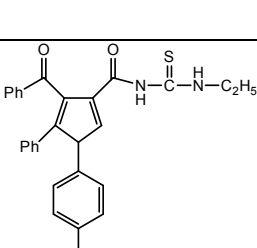
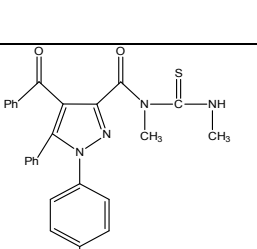
Molekül formülü: C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub> (576,52 g/mol)

|            |   |          |          |          |
|------------|---|----------|----------|----------|
| Bileşen %  | : | <u>C</u> | <u>H</u> | <u>N</u> |
| Hesaplanan | : | 59.09    | 3.78     | 15.91    |
| Bulunan    | : | 59.34    | 3.87     | 15.69    |

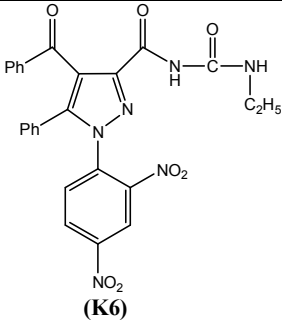
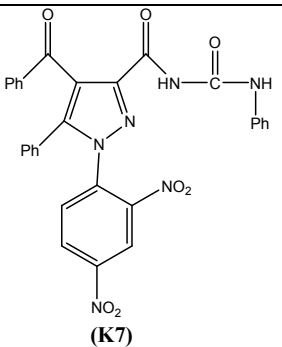
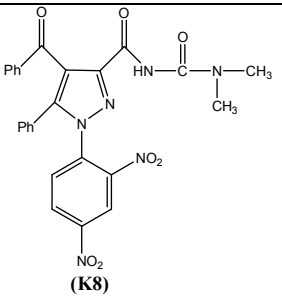
FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3394 (N-H), 3100-3000 (aromatik, C-H), 3000-2900 (alifatik C-H), 1643-1606 (C=O), 1529-1450 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1344, 1285 (N=O, asim.,sim.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta = \text{ppm}$ ) : 3.0 (2xCH<sub>3</sub>), 7.20-8.60 (m, 13H, aromatik), 8.80 (s, 1H, -NH-).

**Tablo 4.1.** Elde edilen bileşiklerin bazı özellikleri

| Bileşik ve Kapalı For.             | Açık Formülü                                                                        | MA (g/mol) | Verim % | Krist. Vasıtası | E.N. (°C) |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------|---------|-----------------|-----------|
| <b>K1</b><br>$C_{26}H_{21}N_5O_5$  |    | 483        | 77      | n-propanol      | 209       |
| <b>K2</b><br>$C_{26}H_{21}N_5O_5$  |   | 483        | 86      | n-propanol      | 223       |
| <b>K3</b><br>$C_{30}H_{21}N_5O_5$  |  | 531        | 66      | n-propanol      | 212       |
| <b>K4</b><br>$C_{26}H_{21}N_5O_4S$ |  | 499        | 81      | n-propanol      | 195       |
| <b>K5</b><br>$C_{26}H_{21}N_5O_4S$ |  | 499        | 72      | n-propanol      | 145       |

Tablo 4.1 Devamı

|                                   |                                                                                                                                    |     |    |            |     |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----|------------|-----|
| <b>K6</b><br>$C_{26}H_{20}N_6O_7$ |  <p style="text-align: center;"><b>(K6)</b></p>   | 528 | 83 | Etil alkol | 201 |
| <b>K7</b><br>$C_{30}H_{20}N_6O_7$ |  <p style="text-align: center;"><b>(K7)</b></p>  | 576 | 68 | Etil alkol | 175 |
| <b>K8</b><br>$C_{26}H_{20}N_6O_7$ |  <p style="text-align: center;"><b>(K8)</b></p> | 528 | 82 | n-propanol | 164 |

## 5. BÖLÜM

### SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

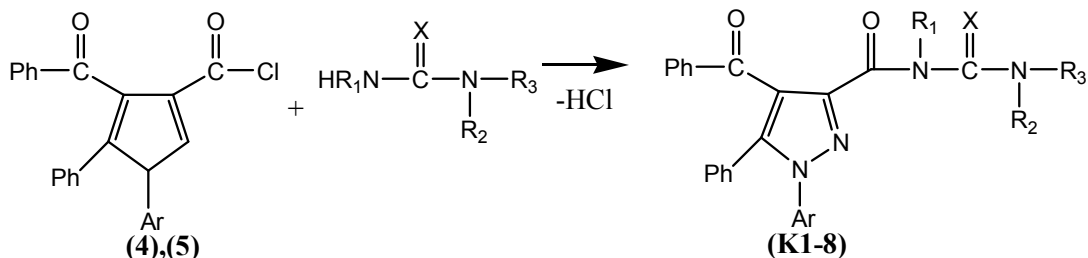
Çalışmalarımızın giriş kısmında heterosiklik aktif bir bileşik olan **(1)**'in çeşitli reaktiflerle reaksiyonları ve bu reaksiyonlar neticesi meydana gelen bileşiklerden kısaca bahsedilmişti. Yapılan literatür çalışmaları neticesinde, bu bileşiklerden bir kısmının ileri kademe reaksiyonları yapılmadığı anlaşılmıştır. Bu yüksek lisans tezi, bir preperatif organik kimya çalışması olup; pirazol karboksilli asit türevlerinin ürelerle reaksiyonları, incelenmiştir. Bu çalışmada yapısı, gerek elementel analizleri gerekse IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarıyla aydınlatılmış olan **(1)**'in *p*-nitrofenilhidrazin ve 2,4-dinitrofenilhidrazin ile reaksiyonları sonucunda sırasıyla; 4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit **(2)** ve 4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit **(3)** bileşikleri elde edilmiştir. Bunların da tiyonil klorür ile reaksiyonundan sırasıyla elde edilen; 4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü **(4)** ve 4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü **(5)** bileşiklerinin ileri kademe reaksiyonları literatür bilgilerine uygun şekilde sentez edilmiştir.

Çalışmalarımızda sentezlerini gerçekleştirdiğimiz bileşikler reaksiyon yolu ve sentezlenen bileşikler yönünden tamamen yeni olan üre türevleri sentezlenmiştir. Ayrıca üre türevi yeni bileşiklerin oluşum reaksiyonlarının tersinir olması nedeniyle, doğrudan karboksilli asit **(2)** ve **(3)** bileşikleri kullanmak yerine daha ziyade karboksilik asit klorürü **(4)** ve **(5)** bileşikleri kullanılmış, böylece Shotten-Bauman sentez metodu uygulanmıştır.

Çalışmamızda önce; deneysel çalışmalar kısmında verildiği gibi literatürdekine benzer şekilde, ilk başlangıç bileşiklerimiz olan **(4)** ve **(5)** bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin ürelerle reaksiyonlarında N,N-

dimetilüre, etilüre, fenilüre, etiltiyoüre, N,N'-dimetiltiyoüre, bileşikleri kullanılmış ve (K1), (K2), (K3), (K4), (K5), (K6), (K7), (K8) bileşikleri sentezlenmiştir.

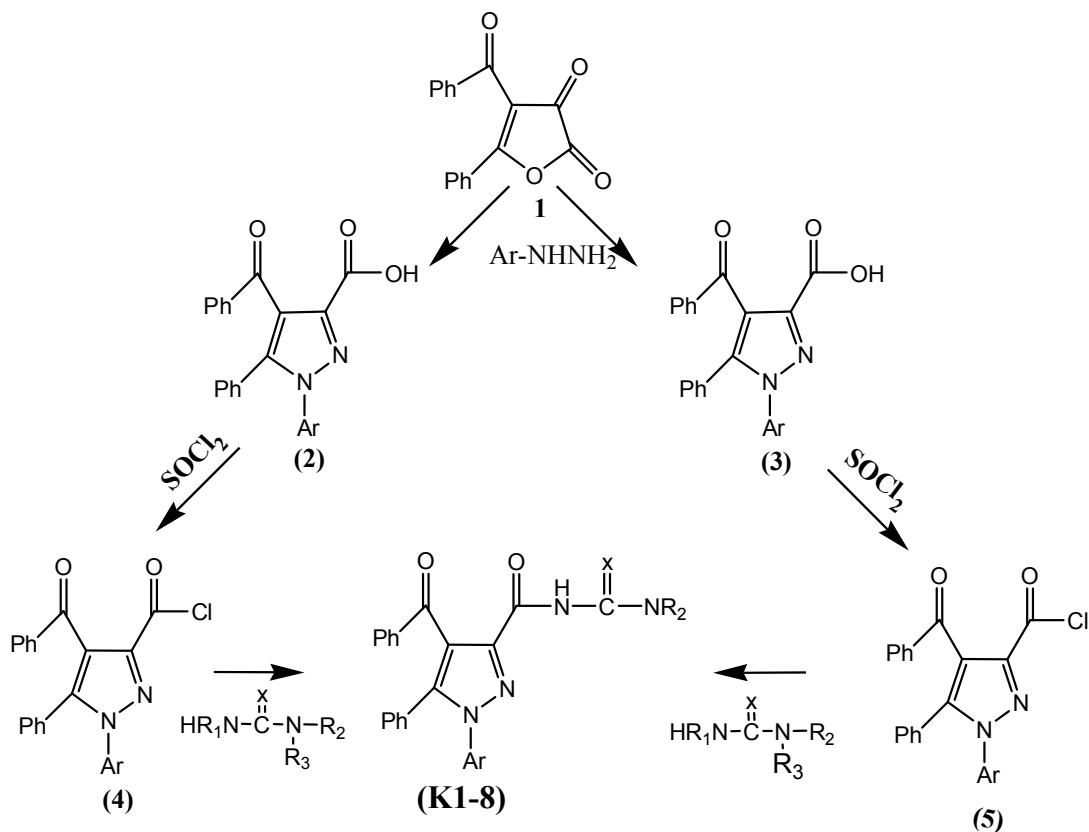
Reaksiyonumuzun genel şeması aşağıdaki gibidir.

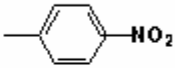
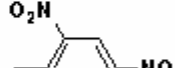


Bileşiklerin sentezinde materyal ve metot bölümünde anlatıldığı şekilde en uygun ve verimli reaksiyon şartları bulunmaya çalışılmış ve bunlardan en verimli ve hızlı olanları belirtilmiştir. Bu bileşikler genellikle, uygun çözücü ortamında geri soğutucu altında kaynatılarak ve uygun şartlar (sıcaklık, çözücü, süre, vb) araştırılarak sentezlenmiştir. Çalışmamız süresince sentezlenen bütün bileşiklerin yapısı elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrum yorumları, erime noktası ve TLC metodu ile doğrulanmıştır. Reaksiyonların yüksek verimle gerçekleşiyor olması asit klorürünün aktivitesinden, sterik engel olmayışından azotlu ve oksijenli nükleofillerinin etkinliğinden ileri geliyor olmalıdır.

Çalışmalar sonucunda istediğimiz amaca ulaşarak pirazol kimyasına yeni bileşikler sentezlenerek katılmıştır. Bu bileşikler tezin bulgular kısmında, Elementel Analiz sonuçlarıyla birlikte verilmiştir. Bunlar sırasıyla; ; N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karbonil]-N',N'-dimetilüre **K1**, N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karbonil]-N'-etilüre **K2**, N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karbonil]-N'-fenilüre **K3**, N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karbonil]-N'-etiltiyoüre **K4**, N-[4-benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karbonil]-N,N'-dimetiltiyoüre **K5**, N-[4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karbonil]-N'-etilüre **K6**, N-[4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karbonil]-N'-fenilüre **K7**, N-[4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karbonil]-N',N'-dimetilüre **K8'** dir.

Elde edilen bu bileşiklerin reaksiyon denklemleri topluca aşağıdaki gibidir.



| 4-5   | X | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>  | R <sub>3</sub>                | Ar                                                                                        |
|-------|---|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| K1-K8 | O | H               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               | (4)  |
| K2-K6 | O | H               | H               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |      |
| K3-K7 | O | H               | H               | Ph                            | (5)  |
| K4    | S | H               | H               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                                                                                           |
| K5    | S | CH <sub>3</sub> | H               | CH <sub>3</sub>               |                                                                                           |

Sentezi gerçekleştirilen bu yeni bileşiklerin çoğu farmakolojik, endüstriyel ve biyolojik açıdan aktif ve önemli bileşiklerdir. Sentez gerçekleştirilen bu yeni bileşiklerin içerdiği aktif C=O grupları ve N atomlarının bileşik yapısındaki konumu nedeniyle değişik reaksiyonlar için başlangıç maddeleri olarak kullanılabilir olmaları bu bileşiklerin önemini bir kat daha artırmaktadır. Bu sebeplerle; Sentezini gerçekleştirdiğimiz bu yeni bileşikler sadece organik kimya açısından değil

kompleks kimyası açısından da önemli hale getirmektedir. Bu bileşiklerin ileri reaksiyonlarını gerçekleştirerek, yeni reaksiyonlara yol açan birer başlangıç maddesi olduklarını bildirmek ve anorganik komplekslerini sentezleyerek Analitik kimya alanında özellikle eser element zenginleştirmesinde ligant olarak kullanımlarını incelemek ilerleyen zamanlar için bir hedef olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda **K** serisi bileşiklerin biyolojik aktiviteleri olabileceğinden yola çıkılarak biyoloji anabilim dalı araştırmacıları tarafından çalışmalara başlanmıştır. Bu tür çalışmaların yapılması araştırmalara yeni boyut kazandırabilir.

## KAYNAKLAR

1. İlhan, İ. Ö., 1998. Bazı Furan Türevi Visinal-Dion Bileşiklerinin Çeşitli Anilidler, Amidler ve Hidrazinlerle reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
2. Yıldırım, İ., Sarıpınar, E., Güzel, Y., Patat, Ş., Akcamur, Y., 1995. Theoretical Investigations on the Mechanism of Interaction of 4-Formyl furan-2,3-dion and urea, **J. Mol. Struc.**, 334, 165-171.
3. Sarıpınar, E., Güzel, Y., Onal, Z., İlhan, İ. Ö., Akçamur, Y., 2000. 4-(4-Methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-2,3-dihydro-2,3-furandione, its Synthesis, Thermolysis and Diels-Alder Reactions with Schiff Bases: Experimental data and Calculations, **J. Chem. Soc. Pak.**, 22 (4), 308-316.
4. Wiesener, K., Beckert, R. Mayer, R., 1987. Oxalylchlorid und Desen Aquivalente als C2 Synthesebausteine für Heterocyclen, wiss. **Z. Techn. Uni. Dresden**, 36, 87-96.
5. Ziegler, E., Eder, M., Belegatis, C., Prewedourakis, E., 1967, Synthesen von Heterocyclen 103. Mitt: Über Reaktionen mit Oxalylchlorid, **Monatsh. Chem.**, 98, 2249-2251.
6. He-Xi, C., Kollenz, G., 1993. 4-Benzoyl-5-Phenyl-1,3-Oxathiol-2-On. Synthesis and Reaction with JV-Nucleophiles, **J. Heterocycl. Chem.**, 30, 501-504.
7. Saalfrank, R. W., Lutz, T., Hörner, B., Gündel, J., Peters, K., Schnering, H. G., 1991. Vielseitige Synthese von 2,3-Dioxo-2,3-Dihydrofuranen und Alkylidenbutenoli-den Kristal- und Molekül Struktur von 5-(4-Chlorphenyl)-4-methoxycarbonyl-2,3-dioxo-2,3-Dihydrofuran, **Chem. Ber.**, 2289-2295.
8. Yıldırım, İ., Koca, İ., 2005. Synthesis, Characterization and Some Reactions of Novel 4-Aroyl-5-aryl-2,3-dihydro-2,3-furandiones, **Kuwait J. Sci. Eng.**, 32 (1), 49-60.
9. Hökelek, T., Sarıpınar, E., Yıldırım, İ., Akkurt, M., Akcamur, Y., 2002. 4-(4-Methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-2,3-dihydro-2,3-furandione, **Acta Cryst.**, E58, 30-32.
10. Bosshard, P., Eugster, C. H., 1966. The Development of The Chemistry of Furans, Academic Pres, Newyork, 7, 377-488.

11. Ailen, C. F., Abell, R. D., Nomington, J. B., 1956. **Org. Synth.Coll.**, Vol.I, 78-205.
12. Yıldırım, İ., et al., 1996. Qantum-Chemical Investigations on the Functionalized 1*H*-Pyrimidines, **Turk. J. Chem.**, 20, 27-32.
13. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Demir, E., 2005. Experimental and Theorical studies on the Functionalization Reactions of 4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid and –acid Chloride with 2,3-diaminopyridine, **Molecules**, 10, 559-571.
14. İlhan, İ. Ö., Akcamur, Y., Sarıpınar, E., Aslan, E., 2003. Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Reaction of Some Furan-2,3-diones with Various Hydrazine Derivatives, **Asian J. Chem.**, 15, 1373-1379.
15. Berstermann, H. M., Harder, R., Winter, H. W., Wentrup, C., 1980. Acylated Ketenimines and Allenes from Oxal-5(4*H*)-one and Furan-2(3*H*)-ones, **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, 19 (7), 564-566.
16. Wentrup, C., Winter, H. W., Gross, G., Netsch, K. P., Kollenz, G., Ott, W., Biedermann, A. G., 1984. Acyl- and Thioacyl-ketenes: Synthesis of 3-Benzoyl-4-phenylthiet-2-one, **Angew. Chem. Int. Edit. Engl.**, 23, 800-802.
17. Wentrup, C., Kollenz, G., 1985. <sup>13</sup>C- and <sup>17</sup>O-labeling of Novel Rearrangements with Five-membered 2,3-dioxo-heterocycles, Synthesis and applications of Isotopically Labeled Compounds, Proceedings of the Second International Symposium, Kansas City, MO, U.S.A, 515-516,
18. Kollenz, G., Akcamur, Y., 1981. Cycloadditionen Nach Themolyse Heterocyclischer Fünfring-Dionen, **İstanbul Univ. Fen-Fak. Mec.**, Seri C, 46, 59-74.
19. Ziegler, E., Kollenz, G., Kappe, C. O., 1969. Über Reaktionen des Salicylsaurechlorids mit Derivaten des Harnstoffs und Thioharnstoffs, **Monatsh. Chem.**, 100, 540-544.
20. Akbaş, E., Sönmez, M., Anil, B., Aslanoglu, F., 2008. Synthesis and Spectral Studies of Pyranone Derivative and its Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes, **Russ. J. Gen. Chem.**, 78(6) 1277–1282.
21. Kollenz, G., Heilmayer, W., Kappe, C. O., Wallfisch, B., Wentrup, C., 2001. On the Chemistry of Stable  $\alpha$ -oxoketenes, *Croat. Chem. Acta*, 815–823.

22. Tidwell, T. T., 1995. Ketenes, John Wiley & Sons, Inc., Chap 4.6.1., 227-254.
23. Wentrup, C., Heilmayer, W., Kollenz, G., 1994  $\alpha$ -oxoketenes-Preparation and Chemistry, **Synthesis**, 1219-1248.
24. Freiermuth, B., Wentrup, C., 1991. Direct Observation of  $\alpha$ -oxoketenes Formed from 1,3-Dioxin-4-ones and The Enols of  $\beta$ -ketoesters, **J. Org. Chem.**, 56, 2286-2289.
25. Cossy, J., Belotti, D., Thellend, A., Pete, J. P., 1988. A Very Simple Synthesis of  $\alpha$ -Substituted  $\beta$ -ketoamides, **Synthesis**, 720-721.
26. Andreichikov, Y., Kollenz, G., Kappe, C. O., Leung-Toung, R., Wentrup, 1992. Direct Observation of Benzoilketenes, C., **Acta Chem. Scand.**, 46, 683-685.
27. Bengtson, G., Keyaniyan, S., Mejere, A., 1986. Cycloadditions and Iterative Cyclopadditions with Acceptor Substituted Cyclopropylalkynes, **Chem. Ber.**, 119, 3607-3630.
28. Meier, H., Wengenroth, H., Lauer, W., Vogt, W., 1988. Kinetische Untersuchungen zur Bildung der E- und Z-Enole bie der Thermolyse von 2-Diazo-1,3-dimestyl-1,3-Propandion in Nucleophilen, **Chem. Ber.**, 121, 1643-1646.
29. Ailen, A. D., Mc Allister, M.A., Tidwell, T. T., 1993. The Unusual Hydration Reactivity of Acylketenes:Theoretical and Experimental Studies, **Tetrahedron Lett**, 34, 1095-1098.
30. Nikolaev, V. A., Korneev, S. M., Terent'eva, I. V., Korobytsina, I. K., 1991. Chemistry of Diazodicarbonyl Compounds, Synthesis, Stereochemistry, and Wolff Rearrangement of cis- and trans-4,6-di-tertButyl-2-Diazocyclohexane-1,3-diones, **J. Org. Chem., USSR Engl. Transl.**, 27, 1845-1858.
31. Kollenz, G., Heilmayer, W., Kappe, C. O., Wallfisch, B., Wentrup, C., 2001. On the Chemistry of Stable  $\alpha$ -oxoketenes, Croat. **Chem. Acta**, 74(4) 815-823.
32. Ott W, Terpetschnig, E., Sterk, H., Kollenz, G., 1987. Struktur der Cycloaddukte von Alkylimien an Furandion Eine Rinchtigstellung, **Synthesis**, 2, 176-177.
33. Ott, W., Ziegler, E., Kollenz, G., 1976. Umsetzung von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit o-phenylendiamin, **Synthesis**, 477-478.

34. Kollenz, G., Terpetschnig, E., Sterk, H. Peters, K., Peters, E. M., 1999. Regio- and Stereoselective Photocycloadditions of Heterocyclic 2,3-diones-Evidence for an Unexpected 1,2-Aryl Migration, **Tetrahedron**, 55 (10) 2973-2984.
35. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., 1973. Synthesis of 5-Benzoyl-6-Phenyl-1,3 Oxazinones, **Org. Prep. Proced. Int.**, 5(6), 261-264.
36. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., Krivvetz, G., 1973. Eine einfache Synthese von 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-dioxin-4-onen, Synthesen von Heterocyclen, **Z. Naturforschg**, 33B, 701-704.
37. Kollenz, G., Ott, W., Ziegler, E., Peters, E-M., Peters, K., von Schnering, H. G., Formacek, V., Quast, H., 1984. 1-Addukte von Arylisocyaniden an 4-Benzoyl-5-phenyl furan-2,3-dion Undihrer Produkte mit Nucleophilen, **Liebigs Ann. Chem.**, 34, 1137-1164.
38. Kollenz, G., Penn, G., Ott, W., Peters, K., Peters, E-M., von Schnering, H. G., 1984. Zur Reaktion Heterocyclischer Fünfring 2,3-dion mit Carbodiimiden-eine Synthese-Möglich für Heteroanaloge-7-desazoparinsysteme, **Chem. Ber.**, 117, 1310-1329.
39. Kollenz, G., Penn, G., Ott, W., Peters, K., Peters, E-M., von Schnering, H.G., 1987. Heteroanalogus Deazapurines VIA Novel 4+2 Cycloaddition Reactions of Ketenimines, **Heterocycles**, 26, 3, 625-631.
40. Saçmacı, M., Akçamur, Y., 2004. Products from the Reactions of 4-(4-Methoxybenzoyl)-5-(4-Methoxyphenyl)-2,3-Furandione with Aryl Isocyanates, **Asian J. Chem.**, 16, 2, 877-883.
41. Adams, H., Hawxwell, S. M., Saçmacı, M., Öngören, Ş.H., Akçamur, Y., Şahingöz, R., 2005. 4,7a- Bis (4-Methoxyphenyl)-1,3,7-tris (4-Methylphneyl)-2,3,5,6,7,7a-Hexahydro-lH-Pyrrolo[2,3-d](Pyrimidine-2,5,6-Trione, **Acta Cryst.** E61, 3953-3955.
42. Tan, A., 2007. 4-p-Metilbenzoil-5-p-Metilfenil,2,3-furandion Bileşğinin Çeşitli İzosiyanatlarla Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi.
43. Heilmayer, W., Sterk, H., Kollenz, G., 1998. <sup>17</sup>O-labeling Studies on the Reaction of 4-Benzoyl-5-Phenylfuran-2,3-Dione with Carbodiimides, **Tetrahedron**, 54, 8025-8034.
44. Kollenz, G., Sterk, H., Hutter, G., 1991. Mechanistic Investigations Aided by Isotopic Labeling 10. Investigations of Novel Furan-2,3-dione Rearrangements by <sup>17</sup>O-Labeling, **J. Org. Chem.**, 56 (1), 235-239.

45. Kollenz, G., Heilmayer, W., 1993. Furan-2,3-diones-Versatile Synthons in Heterocyclic Chemistry, **Trends Heterocycl. Chem.**, 3, 379-395,
46. Ott, W., Ziegler, E., Kollenz, G., 1976. Umsetzung von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit *o*-Phenylendiamin, **Synthesis**, 7, 477- 478.
47. Sarıpınar, E., Sağlam, E. G., Oncel, İ., İlhan, I. Ö., Goktas, L., Kok, T. R., Akcamur, Y., 2005. Reaction of Some Furan-2,3-diones with Various 1,2-phenylenediamines, **Heterocycles**, 65, 9, 2161-2167.
48. Şener, A., Genc, H., Tozlu, I., Şener, K., 2004. Studies on the Reactions of 4-Ethoxycarbonyl-5-phenyl-2,3-dihydro-2,3-furandione with Some NH Nucleophiles, **Türk. J. Chem.**, 28, 5, 659-665.
49. Terpetschnig, E., Ott, W., Kollenz, K., Peters, K., Peters, E. M., von Schnering, H. G., 1998. Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds 26. Cyclocondensation Reaction of 4,5-Substituted Thiophene-2,3-diones and N-alkylpyrro 1-2,3-diones with *o*-Phenylendiamine, **Monatsh. Chem.**, 119, 3, 367-378.
50. Yıldırım, İ., Koca, İ., 2004. 4-(4-Methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)furan-2,3-dione. Synthesis, Thermolysis and Reactions with Aromatic Amines and Diamines, **Asian J. Chem.**, 16 (2), 899-909.
51. Durmaz, N., Önal, Z., Altural, B., 2006. 4-Benzoyl-5-[(E)-2-phenyl-1-ethenyl]-2,3-dihydro-2,3-fürandione with Aromatic Aminonucleophyles, **Asian J. Chem.**, 18(2), 1261-1266.
52. Akbaş, E., Sönmez, M., Celebi, M., Aslanoglu, F., 2008. Synthesis of Some Transition Metal Complexes of Ligands Derived from 5-Phenyl-2,3-dihydro-2,3-furandione, **J. Chem. Res.-S**, 5, 256-259.
53. Ungoren, S. H., 2009. Synthesis of New Naphto[2,3-f]quinoxaline-2,7,12(IH)-trione and Anthra-9,10-quinone Dyes form Furan-2,3-diones, **Molecules**, 14, 1429-1437.
54. Ungoren, S. H., 2009. Transformation of Furan-2,3-diones with 1,8-Diaminonaphtalene to Naphto[1,8-ef]diazepin-2(IH)-ones, **Synth. Commun.**, 39, 3657-3662.
55. Akcamur, Y., Altural, B., Sarıpınar, E., Kollenz, G., Kappe, O., Peters, E. M., von Schnering, H. G., 1988. A Convenient Synthesis of Functionalized Pyrimidine-2-Thiones, **J. Heterocycl. Chem.**, 25, 1419-1422.

56. Altural, B., Akcamur, Y., Sarıpinar, E., Yıldırım, İ., Kollenz, G., 1989. Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Part 29: A Simple Synthesis of Functionelized *1H*-Pyrimidines, **Monatsh. Chem.**, 120, 1015-1020.
57. Yıldırım, İ., Akcamur, Y., Sarıpinar, E., Kollenz, G., 2002. On the Synthesis of Some N-Alkyl Pyrimidine Derivatives and Determination of Their Structures. **Kuwait J. Sci. Eng.**, 29 (2), 57-65.
58. Ozbey, S., Kendi, E., Akcamur, Y., Yıldırım, L., Elerman., Y. Soylu H., 1991. Structure of 5-Benzoyl-1-methyl-4-phenylpyrimidine-2-thione. **Acta Cryst. C**47, 1105–1106.
59. Önal, Z., Yıldırım İ., 2007. Reactions of 4-(4-Methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)-2,3-furandione with Semi- and thiosemi-carbazones, **Heterocycl. Commun.**, 13, 113-120.
60. Dincer, M., Özdemir, N., Önal, Z. and Korkusuz, E., 2007. 5-[(4-Methylbenzoyl)-4-p-tolyl-1-(1*H*-tolylethylideneamino)pyrimidin-2(1*H*)-one, **Acta Cryst. E**63, 4791–4792.
61. Sarıpinar, E., Yıldırım, İ., Güzel, Y., Akçamur, Y., 1996. Investigations of the Electronic Structures of 1,4,5-Substituted Derivatives of 1*H*-Pyrimidine-2-thione, **Monatsh. Chem.**, 127, 505-513.
62. Yıldırım, İ., Tezcan, M., Güzel, Y., Sarıpinar, E., Akçamur, Y., 1996. Quantum Chemical Investigations on The Functionalized 1*H*-Pyrimidines, **Türk. J. Chem.**, 20, 27-32.
63. Sarıpinar, E., Yıldız, Ç., Ünal, D., İlhan, İ. Ö., Yazır, N., Akçamur, Y., 2006. A Convenient Synthesis of Functionalized 1*H*-Pyrimidine-2-ones/thiones, Pyridazine and Imidazole: Experimental Data and PM3 Calculations, **Heterocycles**, 68(10), 2045-2061
64. Akkurt, M., Güldeste, A., Soylu, H., Altural, B., Sarıpinar, E., 1992. Structure of 1-Amino-5-benzoyl 4-phenyl-1*H*-pyrimidine-2-thione, **Acta Cryst.**, C48, 315-317.
65. Önal, Z., Altural, B., 2006. Reactions of 1-Amino-5-Benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidine-2-thione with Various Carboxylic Anhydrides, **Asian J. Chem.**, 18 (2), 1061-1064,
66. Akkurt, M., Öztürk S., Önal, Z., Altural, B., Büyükgüngör, O., 2004. N-(5-Benzoyl-2-oxo-4-phenyl-1,2-dihydropyrimidin-1-yl)benzamide, **Acta Cryst.**, E60, 1844-1846.

67. Aslanoglu, F., Akbaş, E., Sönmez, M., Anil, B., 2007. Studies on Reactions of Pyrimidine Compounds: Synthesis and Reactions of 5-Benzoyl-4,6-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-2-thioxopyrimidine, **Phosphorus Sulfur**, 182, 1589-1597.
68. Önal, Z., Altural, B., 1999. Reactions of N-Aminopyrimidine Derivatives, with 1,3-Dicarbonyl Compounds, **Türk. J. Chem.**, 23, 401-405.
69. Önal, Z., 2006. 1-Amino-5-benzoyl-4-fenil-1*H*-pirimidin-2-tiyon Bileşiğinin Bazı Karbonil Reaktifleriyle Reaksiyonlarının İncelenmesi, **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 22 (1-2), 256-261.
70. Önal, Z., Altural, B., 2005. 1-Amino-5-benzoyl-4-fenil-1*H*-pirimidin-2-on/tiyon Bileşiklerinin Dimerleşme Reaksiyonları, **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 21 (1-2), 30-34.
71. Önal, Z., Altural, B., 2003. 1-Amino-5-benzoyl-4-fenil-1*H*-pirimidin-2-on Bileşiğinin Bazı Karbonil Reaktifleriyle Reaksiyonlarının İncelenmesi, **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi**, 19 (1-2), 89-95.
72. Önal, Z., Daylan, A.C., 2007. Cyclization Reaction of 1-Pyrimidinyl-3-arylthiourea Derivatives with Oxalyl Dichloride, **Asian J. Chem.**, 19 (3), 1455-1460.
73. Önal, Z., Daylan, A.C., 2007. Reactions of 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidine Derivatives with Various Isothiocyanates, **Asian J. Chem.**, 19 (4), 2647-2653.
74. Önal, Z., Ceran, H., Şahin, E., 2008. Synthesis of Novel Dihydropyrazolo[1,5-*c*]pyrimidin-7(3*H*)-one/thione Derivatives, **Heterocycl. Commun.**, 14, 4, 245-250.
75. Çelik, I., Akkurt, M., İde, S., Önal, Z., Altural, B., 2000. Crystal Structure of 7-Acetyl-5-benzoyl-6-phenyl-8-methyl-4,7-dihydropyrazolo[1,5-*c*]-1*H*-pyrimidine-2-one, **Z. Kristallogr.**, 215, 48-51.
76. Önal, Z., Sarıpınar, E., İlhan İ. Ö., 2001. Reactions of 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidine-2-one with Carboxylic Anhydrides: Experimental Data and AM1 Calculations, **J. Heterocycl. Chem.**, 38, 397.
77. Akçamur, Y., Penn, G., Ziegler, E., Sterk, H., Kollenz, G., Peters, K., Peters, E. M., von Schnering, H. G., 1986. Zur Reaktion von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Phenylhydrazonen bzw. Phenylhydrazin, **Monatsh. Chem.**, 117, 231-245.

78. Şener, A., Kasımoğulları, R., Şener, K., Bildirici, İ., and Akçamur, Y., 2002. Studies on the Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds with Hydrazines or Hydrazones: Synthesis and Reactions of 4-Benzoyl-1-(3-nitrophenyl)-5-phenyl-*1H*-pyrazole-3-carboxylic acid, **J. Heterocycl. Chem.**, 39, 869-875.
79. Şener, A., Akbaş, E., Şener, M. K., 2004. Synthesis and Some Reactions of 4-Benzoyl-5-Phenyl-1-Pyridin-2-yl-*1H*-Pyrazole-3-Carboxylic Acid, **Türk. J. Chem.**, 28,271-277.
80. Şener, A.,Tozlu, I, Genc, H., Bildirici, L, Arisoy, K., 2007. Synthesis and Some Reactions of 4-(Ethoxycarbonyl)-1,5-diphenyl-*1H*-pyrazole-3-carboxylic acid, **J. Heterocycl. Chem.**, 44 (5), 1077-1081.
81. Şener, A., Kasımogulları, R., Şener, M. K., Genc, H., 2004. Studies on Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds with Hydrazines or Hydrazones - 2. Synthesis and Reactions of 4-Benzoyl-1-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-*1H*-pyrazole-3-carboxylic acid, **J. Heterocycl. Chem.**, 8, 1201-1208.
82. Şener, A., Bildirici, I, 2004. Synthesis and Some Reactions of 4-Benzoyl-5-phenyl-1-(2,4,6-trichloro phenyl)-*1H*-pyrazole-3-carboxylic acid, **Türk. J. Chem.**, 28, 2,149-156.
83. Bildirici, I, Şener, A, Atalan, E., Battal, A., Genc, H., 2009. Synthesis and Antibacterial Activity of 4-Benzoyl-1-(4-carboxy-phenyl)-5-phenyl-*1H*-pyrazole-3-carboxylic acid and Derivatives, **Med. Chem. Res.**, 18 (5), 327-340.
84. Akçamur, Y., Şener, A., Ipekoglu, A. M., Kollenz, G., 1997. Functionalization and Cyclization Reactions of 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-*1H*-pyrazole-3-carboxylic acid, **J. Heterocycl. Chem.**, 34 (1), 221-224.
85. Arıcı, C., Ulku, D., Sacmacı, M., Üngören, S. H., Akcamur, Y., 2004. 4-Acetyl-5-metyl-1-Phenyl-*1H*-Pyrazole-3-carboxylic acid, *Acta Cryst.*, E60, 865-867.
86. Dinçer, M., Özdemir, N., Yıldırım, İ., Demir, E., Akçamur, Y. and Işık, Ş., 2004. Methyl 4-benzoyl-1,5-diphenyl-*1H*-pyrazole-3-carboxylate, **Acta Cryst.**, E60, 317-319.
87. Dinçer, M., Özdemir, N., Yıldırım, İ., Demir, E. and Işık, Ş., 2004. "4-Benzoyl-N-methyl-1,5-diphenyl-*1H*-pyrazole-3-carboxamide", **Acta Cryst.**, E60, 946-948.

88. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Akçamur, Y., 2005. Experimental and Quantum Chemical Calculations on Some *1H*-Pyrazole-3-carboxamide and -3-carboxylate Derivatives Formation, **J. Mol. Struct.**, 738, 275-279.
89. Ünal, D. Altural, B., 2009. Reactions of 4-Benzoyl,5-diphenyl-*1H*-pyrazole-3-carboxylic acid with Hydrazides, **Asian J. Chem.**, 21 (4), 3175-3178.
90. İlhan, İ. Ö., Zühal, S., Önal, Z., Sarıpınar, E., 2009. Synthesis and Reactions of Some *1H*-Pyrazole-3-carboxylic acid chloride, **Heterocycl. Commun.**, 15 (4), 279-284.
91. Abdel-Hafez, E. S. M. N., Abou-Rahma, G. A. A., Abdel-Aziz, M., Radwan, M. F., Farag, H. H., 2009. Design, Synthesis and Biological Investigation of Certain Pyrazole-3-carboxylic acid Derivatives as Novel Carriers for Nitric oxide, **Bioorgan. Med. Chem.**, 17, 3829-3837.
92. Akbaş, E., Aslanoglu, F., 2006. Syntheses of Some New *1H*-Pyrazole, Pyridazin-3(2*H*)-one, and Oxazin-4-one Derivatives, **Heteroatom Chem.**, 17 (1), 8-12.
93. İlhan, İ. Ö., Sarıpınar, E., Akçamur, Y., 2005. Synthesis of Some Pyrazole-3-Carboxylic Acid Hydrazide and Pyrazolopyridazine Compounds, **J. Heterocycl. Chem.**, 42, 117-120.
94. Şener, A., 2004. One Step Synthesis and Some Reactions of 7- Hydrazino-3,4-Diphenyl-2*H*-Pyrazolo [3, 4-*d*] Pyridazine, **Türk. J. Chem.**, 28, 39-45.
95. Önal, A., Akçamur, Y., Altural, B., 1996. Synthesis of Some Pyrazolo-Pyridazine Compounds, **Türk. J. Chem.**, 20, 159-163.
96. Akbaş, E., Berber, I., 2005. Antibacterial and Antifungal Activities of New Pyrazolo[3,4-*d*]pyridazin Derivatives, **Eur. J. Med. Chem.**, 40, 4, 401-405.
97. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., 2006. Experimental and Theoretical Studies on the Functionalization Reactions of 4-benzoyl-1,5-diphenyl-*1H*-pyrazole-3-carboxylic acid and acid chloride with various aminophenols, **Struct. Chem.**, 17, 241-247.
98. Sarıpınar, E., Akçamur, Y., Kollenz, G., 2005. Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Synthesis of Functionalized Hydrazono-2*H*-imidazol-4,5(*1H*,3*H*)dione: Experimental Data and AM1 Calculations, **Asian J. Chem.**, 17, 1,395-403.
99. Dinçer, M., Özdemir, N., Sarıpınar, E., Kulak, L., Buyukgungor, O., 2005. N-(2,4-Dimethoxybenzylideneamino)guanidine **Acta Cryst.**, E61, 722-724.

100. Akçamur, Y., Kollenz, G., 1987. A Simple Synthesis of Some Novel Oxime Ethers, **Org. Prep. Proced. Int.**, 19, 52-56.
101. Yıldırım, I., Kandemirli, F., 2004. Experimental and Theoretical Studies on Some New Pyrrol-2,3-diones Formation, **Heteroatom Chem.**, 15, 9-14.
102. El-Nabi, H. A. A., Kollenz, G., 1997. Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds XXXIX, Reactions of 4-Ethoxycarbonyl-5-phenyl-2,3-dihydrofuran-2,3-dione with Heterocumulenes and Schiff Bases, **Monatsh. Chem.**, 128, 381-387.
103. Sarıpınar, E., Karataş, S., İlhan, İ.Ö., 2007. Reactions of Some Pyrrole-2,3-diones with Hydrazine Hydrate and o-Phenylenediamine, **J. Heterocycl. Chem.**, 44, 1065-1069.
104. Sarıpınar, E., Karataş, S., 2005. Synthesis and Thermolysis of the 2,3-dihydro-1*H*-pyrrole-2,3-diones, Pseudopericyclic Reactions of Formyl(*N*-phenylimido)ketene: Experimental Data and PM3 Calculations, **J. Heterocycl. Chem.**, 42, 1-10.
105. Yıldırım, İ., İlhan, İ. Ö., 1997. Functionalization and Cyclization Reactions of Various Acetanilides with 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandione, Experimental and Theoretical Investigations, **J. Heterocycl. Chem.** 34, 1047-1051.
106. İlhan, İ. Ö., Altuntaş, E., Yıldırım, İ., 2007. Reactions of 4-(*p*-Methylbenzoyl)-5-(*p*-methylphenyl)furan-2,3-dione with Various Anilides, **Asian J. Chem.**, 19, 3, 2403-2409.
107. İlhan İ. Ö., Ersan, F., 2007. Reaction of 4-(4-Methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)-furan-2,3-dione with Various Amides, **Asian J. Chem.**, 19, 2, 1379-1384.
108. Yıldırım, İ., İlhan, İ. Ö., 1997. Experimental and Theoretical Investigations of Functionalization and Cyclization Reactions of 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandione with Some Acetanilides, **Indian J. Chem.**, 36B, 1138-1147.
109. Sarıpınar, E., İlhan, İ.Ö., Akçamur, Y., Reactions of  $\alpha$ -oxoketenes with Amides: Experimental Data and Semiempirical AM1 Molecular Orbital Calculations, **Heterocycles**, 57, 8, 1445-1459, 2002.
110. Fabian, W. M., Kollenz, G., Akçamur, Y., Kök, T. R., Tezcan, M., Akkurt, M., Hiller, W., 1992. Synthese von Dibenzoylacetyl-*N*-carboxyalcylamiden und Semiempirische Rechnungen Zur Keto-Enol Tautomerie, **Monatsh. Chem.**, 123, 265-275.

111. Saçmacı, M., Alkan, A., Sacmaci, S., Sarıpınar, E., Şahin, E., 2008. New  $\beta$ -Tricarbonyl Compunds: Synthesis, Reactions with Urea and Some Thioureas, **Heterocycles**, 75, 2013-2021.
112. Saçmacı, M., Üngören, Ş. H., Akçamur, Y., Arıcı, C., Ülkü, D., 2005. 2,4,5-Substituted Furan-3(2*H*)-ones: Synthesis, Reactions with Amino Acid and Hydrazine Derivatives, **Heteroatom Chem.**, 16(3), 235-241.
113. Üngören, Ş. H., Saçmacı, M., Akçamur, Y., Arıcı, C., Ülkü, D., 2004. Synthesis of New 2,3-Dihydrofuran-3-one Derivative and its Reactions with Some Primary Amines, **J. Heterocycl. Chem.**, 41, 1-5.
114. Öztürk, S., Saçmacı, M., Üngören, Ş. H., Akkurt, M., Fun, H. K. and Akçamur, Y., 2003. 2(R)-Hydroxy-4-(4-methoxybenzoyl)-2-methoxycarbonylmethyl-5-(4-methoxyphenyl)-1-(2-methylphenyl)-2,3-dihydro-1*H*-3-pyrrolone, **Acta Cryst.**, E59, 881-882.
115. Arıcı, C., Ülkü, D., Üngören, Ş. H., Saçmacı, M. and Akçamur, Y., 2005. Structure and Characterization of Methyl ( $\pm$ )-1-(2-aminophenyl)-2-hydroxy-4-(4-methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-pyrrole-2-acetate, **Z. Kristallogr.**, 219, 554-557.
116. Akkurt, M., Öztürk, S., Üngören, Ş. H., Saçmacı, M., Fun, H. K. and Akçamur, Y., 2003. Methyl( $\pm$ )-1-ethyl-2-hydroxy-4-(4-methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-pyrrole-2-acetate, **Acta Cryst.**, C59, 598-600.
117. Arıcı, C., Ülkü, D., Üngören, S. H., Saçmacı, M. and Akçamur, Y., 2004. Structure and Characterization of Methyl ( $\pm$ )-1-(2-Aminophenyl)-2-hydroxy-4-(4-methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-pyrrole-2-acetate, **Z. Kristallogr.**, 219, 554-557.
118. Şener, A., Mengeş, N., Akkurt, M., Karaca, S., Büyükgüngör, O., 2008. Efficient Synthesis of Some Oxalacetic acid and Pyruvic acid Derivatives from the Reactions of 2,3-furandiones with 2-Phenylindole, **Tetrahedron Lett.**, 49, 2828-2831.
119. Erdik, E., 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Yayınevi, Ankara, Bölüm 3-5.
120. Balcı, M., 2000. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık, Ankara.
121. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., Igel, H., 1976. Synthesen. Von Heterocyclen, Reaktionen mit Cyclischen Oxalyl Verbindungen, XVIII. Zur Reaction von

4-Benzoyl-5-Phenyl-2,3-dihydrofuran-2,3-dion mit H-Aktiven Nucleophilen,  
**Z. Naturforschg**, 31, 1511-1514.

122. Akbas, E., Berber, I., Sener, A., Hasanov, B., 2005. Synthesis ad Antibacterial activity of 4-benzoyl-1-methyl-5phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid and derivatives, **Il Farmaco**, 60, 23-26.

## ÖZ GEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Kazım DEMİRKOL  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : Sarioğlan / 21.01.1979  
**Medeni Durumu** : Evli  
**Tel:** : 05054565791  
**Email** : kazimdemirkol@mynet.com  
**Yazışma Adresi** : Keykubat Mah.Kocatepe Cad.Ülkü Apt. No:35/13 38030  
Melikgazi/KAYSERİ

### EĞİTİM

| Derece        | Kurum                        | Mezuniyet Tarihi |
|---------------|------------------------------|------------------|
| Yüksek Lisans | E.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü  | -                |
| Lisans        | Erciyes Ü. Kimya Bölümü      | 2000             |
| Lise          | Aydınlıkevler Lisesi, Ankara | 1996             |

### YABANCI DİL

İngilizce

### YAYINLAR

1.