



جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة

تحضير مركبات حلقيه غير متجانسة مشتقة من
2-امينو بنزو ثيازول

زينب معتز محمود البدراني

رسالة ماجستير

الكيمياء

بإشراف

الأستاذ

الدكتور أحمد خضر أحمد الخياط

الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير عدد من المركبات الحلقية غير المتجانسة الرباعية والخماسية والسداسية والسباعية باستعمال المركب 2-امينو بنزو ثايازول بوصفه مادة اولية.

حضرت قواعد شف Z(1-6) من مفاعلة 2-امينو بنزو ثايازول والبنزالديهايدات المعوضة ثم استعملت قواعد شف لتحضير عدد من المركبات الحلقية غير المتجانسة، إذ إن تفاعل قواعد شف مع حامض الثايوكلايكوليك بوجود كلوريد الخارصين في الايثانول المطلق يعطي الثايازولدين -4-اون Z(7-12) ومن تكثيف انهيدريد الماليك او انهيدريد الفثاليك مع قواعد شف في الايثانول المطلق يعطي الحلقة السباعية 1,3-او كسازبين Z(13-18) و 1,3-بنزو او كسازبين Z(19-24).

اما مركبات الايميدازولين -4-اون Z(25-30) حضرت من مفاعلة قواعد شف مع الحامض الاميني (الكلايسين) في وجود رباعي هيدرو فيوران. وتم تحضير مركبات الازتدين -2-اون Z(31-36) من تكاثف قواعد شف مع كلورو اسيتايل كلوريد باستعمال ثلاثي اثيل امين في ثنائي مثيل فورماميد.

حضر الاستر (الكاربامات) Z(37) من مفاعلة 2-امينو بنزو ثايازول مع كلورو فورمات الاثيل، ثم حول الاستر الى الهيدرازيد المقابل Z(38) من خلال تفاعل الاستر (الكاربامات) مع الهيدرازين المائي. استعمل الهيدرازيد Z(38) في تحضير البايرازول Z(39) بمفاعله مع اسيتايل اسيتون، ومن خلال مفاعلة الهيدرازيد Z(38) مع اسيتو خلات الاثيل تم تحضير البايرازولون Z(40)، اما البايرازولين ثنائي اون Z(41) فحضر من تفاعل الهيدرازيد Z(38) مع ثنائي اثيل مالونات.

استعمل الهيدرازيد Z(38) بمفاعله مع الفنيل ايزوثايوسيانات لتحضير هيدرازين كاربوكساميد Z(42)، و حضرت الحلقة الخماسية الثايازولدين Z(42) من مفاعلة الثايوسيميكاربازيد مع كلورو اسيتايل كلوريد في الايثانول المطلق. و حضرت مركبات 1,2,4-ترايازول Z(44) و 1,3,4-ثايدايازول Z(45) من خلال تحولق الثايوسيميكاربازيد باستعمال هيدروكسيد الصوديوم أو حامض الكبريتيك المركز على التوالي.

كما تم تحضير الاوكسادايازول -5-ثايول Z(46) من مفاعلة الهيدرازيد Z(38) مع ثنائي كبريتيد الكربون، اما المركب 1-(1,3-بنزو ثايازول -2-يل) -3-(معوذ -2,5-ثنائي اون) يوريا Z(47-48) ف حضرت من تفاعل الهيدرازيد Z(38) مع انهيدريد الماليك او انهيدريد الفثاليك على التوالي.

أيضا استعمل الهيدرازيد (Z(38) في تحضير هيدرازين كاربوكساميد (Z(49) من تفاعل الهيدرازيد مع ثايوسيانات الامونيوم، وحضرت الحلقة السداسية البريميدين (Z(50) من مفاعلة الثاوسيميكاربازيد مع حامض المالونيك بوجود كلوريد الاسيتايل، وحضرت المركبات 1,2,4- ترايازول (Z(51) و 1,3,4-ثيازول (Z(52) من تحوّل الثاوسيميكاربازيد باستعمال هيدروكسيد الصوديوم أو حامض الكبريتيك المركز على التوالي.

كما تم تحضير المركبات 1-(1,3-بنزو ثيازول -2-يل) -3-فنيل ثايويوريا (Z(53) و 1-(1,3-بنزو ثيازول -2-يل) ثايويوريا (Z(54) من تفاعل 2-امينو بنزو ثيازول مع الفينيل ايزو ثايوسيانات و ثايوسيانات الامونيوم على التوالي. وحضرت الحلقة السداسية البريميدين (Z(55-56) من مفاعلة معوض الثايويوريا (Z(53) أو (Z(54) مع حامض المالونيك في كلوريد الاسيتايل، كما حضرت حلقة الثيازولدين 4-اون (Z(57-58) من تفاعل معوض الثايويوريا (Z(53) أو (Z(54) مع كلورو حامض الخليك في الداويكسان، اما الحلقة الخماسية الايميدازولين (Z(59-60) حضر بتفاعل معوض الثايويوريا (Z(53) أو (Z(54) مع حامض الاوكزاليك في كلوريد الاسيتايل.

حضر المركب 1,3-بنزو ثيازول -2-يل حامض الكارباميك (Z(61) عن طريق التحلل المائي للاستر (الكاربامات) (Z(37) بوسط حامضي. وحضر المركب 2-امينو -1,3,4- ثيايدايازول (Z(62) من تفاعل الحامض (Z(61) مع الثاوسيميكاربازيد بوجود اوكسي كلوريد الفسفور، وتم تحضير N-(5-كلورو -1,3,4-ثيازول -2-يل) -1,3-بنزو ثيازول -2-امين (Z(63) من المركب (Z(62) من خلال ملح الدايازونيوم. ومن مفاعلة المركب (Z(63) مع الثايويوريا ليعطي 1,3,4-ثيايدايازول -2-ثايول (Z(64).

باستعمال 2-امينو بنزو ثيازول تم تحضير المركب ثنائي مثيل -1,3-بنزو ثيازول -2-يل ثنائي ثايوايميدو كاربونات (Z(65) وذلك من خلال مفاعله مع مزيج من ثنائي كبريتيد الكربون ويوديد المثل في ثنائي مثيل فورماميد باستعمال وسط قاعدي بوصفه عاملا مساعدا، ومن ثم حوّل المركب الناتج (Z(65) الى المركب N-(1H-3,1-بنزو ايميدازول -2-يل) -1,3- بنزو ثيايدايازول -2-امين (Z(66) وذلك بمفاعله مع أورثو فنيلين ثنائي الامين.

تم مفاعلة 2-امينو بنزو ثيازول مع اثنين من الانهيدريدات المختلفة (انهيدريد الفثاليك والماليك) للحصول على مشتق للحامض الكاربوكسيلي (Z(67-68)، ومن ثم مفاعلة هذين المركبين مع أورثو فنيلين ثنائي الامين للحصول على مركبات الايميدازول (Z(69-70).

أيضا تم مفاعلة 2-امينو بنزو ثيازول مع كلورو اسيتايل كلوريد لتحضير N-(1,3-بنزو ثيازول -2-يل) -2-كلورو اسيتاميد (Z(71)، فوعل الناتج مع كل من الثايويوريا واليوريا والثاوسيميكار بازيد والسيمي كار بازيد والثاوسيانات الامونيوم والفنيل ثايويوريا لتحضير المركبات الحلقية غير المتجانسة الايميدازول -2-ثايون (Z(72) والايמידازول -2-اون (Z(73) و 1,2,4-ترايازين -3-ثايون (Z(74) و 1,2,4-ترايازين -3-اون (Z(75) والثايازولدين -4-اون (Z(76) والايמידازول -2-ثايون (Z(77)، على التوالي.

كذلك فوعل المركب (Z(61 مع اورثو فنيلين ثنائي الامين باستعمال حامض الهيدروكلوريك للحصول على المركب (Z(78، وبمفاعلة الناتج (Z(78 مع كلوريد البنزيل في الايثانول المطلق حضر المركب (Z(79، وأيضا من مفاعلة (Z(78 مع كلورو اسيتايل كلوريد في الاسيتون الجاف حضر المركب (Z(80).

شخصت المركبات المحضرة من خلال الثوابت الفيزيائية والطرق الطيفية (الاشعة تحت الحمراء ، الرنين النووي المغناطيسي)

Abstract

This thesis comprises the design and synthesis of heterocyclic derivatives with four, five, six and seven membered rings using 2-amino benzothiazole (2ABT) as starting material.

Synthesized Schiff bases Z(1-6) from react (2ATB) and substituted benzaldehyde and then used for synthesis many heterocyclic compounds. The reaction between Schiff bases with thioglycolic acid in presence of anhydrous zinc chloride ethanolic solution which yielded thiazolidine -4-one derivatives Z(7-12), while the condensation of these Schiff bases with maleic or phthalic acid anhydride abs. ethanol gave 1,3-oxazepines Z(13-18) and 1,3-benzoxazepine Z(19-24) respectively.

Either imidazolidin -4-ones Z(25-30) synthesized from amino acid (glycine) in THF , derivatives azetidine -2-ones Z(31-36) has been prepared from the condensation of Schiff bases with chloroacetyl chloride using triethyl amine in absolute ethanol.

Carbamate ester Z(37) was synthesized from react (2ABT) with ethyl chloroformate , the ester convert to acid hydrazide from reaction with hydrazine hydrate , hydrazide Z(38) used in the preparation of pyrazole Z(39) by react with acetylacetone and pyrazolone Z(40) respectively. While pyrazolindione Z(41) is prepared from the reaction of this hydrazide Z(38) with diethyl malonate.

hydrazide Z(38) used in the preparation thiosemicarbazide Z(42) was react hydrazide with phenylisocyanate.

thiazolidine Z(43) was prepared by reactant thiosemicarbazide Z(42) with chloroacetyl chloride in absolute ethanol.

1,2,4-Triazole derivative Z(44) and 1,3,4-thiadiazole derivative Z(45) were prepared by cyclization of thiosemicarbazide Z(42) used sodium hydroxide or sulfuric acid respectively.



Oxadiazole -5-thiol Z (46) is prepared from the reaction of hydrazide Z (38) with carbon disulfide, ether the 1-(1,3-benzothiazole -2-yl) -3-(pyrrole or benzopyrrole-2,5-diones) urea Z(47-48) synthesis from reaction with Malic and phthalic anhydrides respectively .

this hydrazide Z(38) was used to prepare hydrazine carboxamide Z(49) from its reaction with ammonium thiocyanate.

Six member cyclic pyrimidine Z(50) was prepared from reaction of thiosemicarbazide Z(49) with malonic acid and acetyl chloride. Also, Z(51) and 1,3,4-thiadiazole Z(52) derivatives synthesized by cyclization of thiosemicarbazide by used sodium hydroxide or sulfuric acid respectively.

compounds 1-(1,3-benzothiazol -2-yl) -3-phenyl thiourea Z(53) and 1-(1,3-benzothiazol -2-yl) thiourea Z(54) are prepared from the reaction of 2-amino benzothiazole with phenylisocyanate or ammonium thiocyanate respectively.

Six member cyclic pyrimidine Z(55-56) were prepared from malonic acid and thiourea with Z(53) or Z(54) in acetyl chloride respectively.

thiozolidine-4-ones Z(57-58) were prepared from the reaction of compounds 1-(1,3-benzothiazol -2-yl) -3-phenyl thiourea Z(53) and 1-(1,3-benzothiazol -2-yl) thiourea Z(54) with chloroacetic acid in dioxane respectively. While imidazolidines five member ring Z(59-60) was reactant substituted thiourea with oxalic acid in acetyl chloride respectively.

1,3-benzothiazol -2-yl carbamic acid Z(61) which was synthesized from acidic hydrolysis of carbamate ester Z(37), and prepared 2-amino - 1,3,4-thia diazole Z (62) by react thiosemicarbazide using phosphorous oxychloride.



2-chloro -1,3,4-thiadiazole Z(63) was synthesized from compound Z(62) underwent diazonium salt and the reaction of compound Z(63) with thiourea to gave 5-substituted-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Z(64)

Use 2-aminobenzothiazol prepared Dithioimidocarbonate (Z65) was synthesized by reaction of alkaline solution of carbon disulfide and methyl iodide in dimethyl formamide, and then cyclization yield Z(65) to 2-amino(benzoimidazol and benzothiazole) Z(66) was synthesized with phenylene diamine.

When Z(66)was react with phthalic or malic anhydride to get carboxylic acid derivatives respectively (Z67-68). two compounds product reaction with O-phenylene diamine gave dibenzo[b,f][1,4]diazocin Z(69) and benzo[b][1,4]diazocin-2(1H)-one Z(70) respectively.

Also, (2ABT) was reacted with chloroacetyl chloride to prepare N-(1,3-benzothiazol -2-yl) -2-chloroacetamide Z(71), the yield was reacted with different reagents (thiourea, urea, thiosemicarbazide, semicarbazide, ammonium thiocyanate and phenyl thiourea) to prepare imidazole -2-thione Z(72), imidazole -2-one Z(73), 1,2,4-triazine -3-thione Z(74), 1,2,4-triazine -3-one Z(75), thiazolidin -4-one Z(76) and imidazole -2-thione Z(77), respectively.

Likewise, compound Z(61) was react with o-phenylene diamine in hydrochloric acid to produce benzothiazole derivative Z(78), which treated with benzyl chloride in absolute ethanol to afford N(1-benzyl) derivative of benzothiazole , Z(79). Also the reaction of Z(78) with chloroacetyl chloride in dry acetone gave compound (Z80).

Representive samples of all these new heterocyclic compounds were confirmed by using the spectral data (IR and ¹HNMR).



**University of Mosul
College of Education
for Pure Sciences**



Synthesis Heterocyclic Compounds Derived From 2-amino Benzothiazole

Zainab Muataz Mahmood Al-Badrani

**M. Sc. Thesis
Chemistry**

**Supervised By
Prof.
Dr. Ahmad Khuder Ahmad Al-Khayat**

2020 AD

1442 AH