

**University of Mosul
College of Science**



Synthesis Of Various Heterocyclic Compounds From α,β - Unsaturated Ketones

Said Abdel – Qader Said Ahmed

**Ph.D. Thesis
In Organic Chemistry**

Supervised by

Prof. Dr. Badie Ali Ahmed

2011 A.D

1432 A.H

Abstract

In this thesis , various α , β – unsaturated ketones have been synthesized via either base or acid catalyzed condensation of homo or hetero aromatic aldehydes and 2- or 3- or 4- acetylpyridine , indane – 1,3 – dione , substituted – 1 – tetralone , 2- hydroxyacetophenone and flavanone to afford the corresponding azachalcones (S1 – S5) , arylideneindan – 1,3 – diones (S6 – S9) , arylidene – 1 – tetralones (S12 – S21) , 2- hydroxy chalcones (S22 – S26) and arylidene flavanones (S28 – S37) respectively . Further more itaconic anhydride (S38) has been synthesized as an alternative exocyclic α , β – unsaturated carbonyl compound from the reaction of itaconic acid and acetyl chloride .

Some of these α , β – unsaturated ketones were employed as a key intermediates for the synthesis of different heterocyclic and carbocyclic systems with different ring sizes through their reactions with different reagents like hydrogen peroxide , hydroxylamine , phenyl hydrazine , guanidine , thiourea or ethylacetoacetate to give their corresponding epoxide (S43 and S44) , isoxazoline (S45 – S47) , N- Phenylpyrazoline (S49 – S55) , amino pyrimidine (S57 and S61) , pyrimidinethione (S62 – S64) and cyclohexenone (S65) derivatives respectively .

Condensation of aminopyrimidine (S57) with different aromatic aldehydes afforded Schiff bases (S58 – S60) as an important derivatives . Moreover , Diels – Alder reaction has been applied as another route to synthesize six membered rings . In this respect the reaction between itaconic anhydride and 2,3 – dimethyl - 1,3 – butadiene was conducted and the cyclohexene derivative (S66) was obtained .

The structure of all the synthesized compounds has been approved by means of the available physical and spectral measurements .

Some attempted reactions have been conducted , the details of which were mentioned through the thesis .

Finally , some of the synthesized compounds were screened for their antibacterial and antifungal activities . The results showed that both types of bacteria *Staphylococcus aureus* (Gram positive) and *Salmonella typhimurium* (Gram negative) resisted all the selected compounds . On the other hand the selected compounds showed good fungicidal activity against *Aspergillus amestelodami* fungus .



جامعة الموصل
كلية العلوم

تحضير مركبات حلقيه غير متجانسة مختلفة من كيتونات ألفا ، بيتا - غير المشبعة

سعيد عبدالقادر سعيد احمد

أطروحة دكتوراه
في الكيمياء العضوية

بإشراف

الأستاذ الدكتور
بديع علي احمد

المخلص

تم في هذه الأطروحة تحضير أنواع مختلفة من كيتونات α ، β - غير المشبعة باستخدام التكاثر المحفز بالقاعدة أو الحامض بين الألديهيدات الأروماتية و ٢ أو ٣ أو ٤ - أستيل بايريدين ، إندان - ١ ، ٣ - دايون ، معوضات - ١ - تترالون ، ٢ - هيدروكسي أسيتوفينون و الفلافونون ليعطي مركبات الأزاجالكون (S5 - S1) ، الأريلدين إندان - ١ ، ٣ - دايون (S9 - S6) ، الأريلدين - ١ - تترالون (S21 - S12) ، ٢ - هيدروكسي جالكون (S26 - S22) والأريلدين فلافونون (S37 - S28) على التوالي . بالإضافة إلى ذلك فقد تم تحضير أنهيدريد الإيتاكونيك (S38) كأحد مركبات الكربونيل - α ، β - غير المشبعة من خلال مفاعلة حامض الإيتاكونيك مع كلوريد الأسيتيل . وتم استخدام بعض كيتونات - α ، β - غير المشبعة المحضرة باعتبارها مركبات وسطية مهمة لأجل تحضير عدد من المركبات الحلقية المتجانسة وغير المتجانسة ذات أحجام مختلفة من خلال مفاعلة هذه المركبات مع كواشف مختلفة مثل بيروكسيد الهيدروجين ، الهيدروكسيل أمين الفينيل هيدرازين ، الكواندين ، الثايورييا أو أسيتو أسيتات الأثيل ليعطي مشتقات الإيبوكسيد (S43 , S44) ، الإيزو أوكسازولين (S45 , S47) ، N - فينيل بايرازولين (S49 - S55) ، الأمينو بيرميدين (S57 , S61) ، البيرميدين ثايون (S62 , S64) و الهيكسين الحلقي (S65) ، على التوالي .

إن تكاثر الأمينوبيرميدين (S57) مع الألديهيدات الأروماتية المختلفة أعطى قواعد شيف (S58 - S60) بوصفها مشتقات مهمة .

بالإضافة إلى ذلك فقد تم استخدام بعض مركبات ألفا ، بيتا - كيتون غير المشبعة بتطبيق تفاعل ديلز - ألدَر بوصفه مساراً ثانياً لتحضير مركبات سداسية الحلقة ، حيث أن التفاعل ما بين أنهيدريد الأيتاكونيك و 2 , 3 - ثنائي مثيل - 1 , 3 - بيوتاديين أدى إلى إعطاء مشتق الهيكسين الحلقي (S66) .

تم إجراء عدد من المحاولات لبعض التفاعلات حيث أنها وضحت بالتفصيل خلال الأطروحة . تم إثبات الصيغ التركيبية للمركبات المحضرة من خلال الطرق الفيزيائية والطيفية المتوفرة . وأخيراً تم إجراء دراسة أولية لاختبار الفعالية البايولوجية لعدد من المركبات المحضرة ضد البكتريا والفطريات ، أظهرت النتائج بأن كلا نوعي البكتريا المستخدمة *Staphylococcus aureus* (كرام موجب) و *Salmonella typhimurium* (كرام سالب) ، أظهرت مقاومة تجاه جميع المركبات التي تم إختيارها ، من الناحية الأخرى أظهرت بعض المركبات فعالية جيدة تجاه الفطر *Aspergillus amstelodami* .