



جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة

تحضير عدد من المركبات الحلقية غير المتجانسة المشتقة من ٢-حامض النفثويك و ٤-مثيل حامض البنزويك

تمارة طلال فتاح الصفار

رسالة ماجستير

الكيمياء

بإشراف

الأستاذ المساعد

الدكتورة أمل نافع علي

الخلاصة

تضمنت هذه الدراسة تحضير وتشخيص عدد من معوضات 4,3,1-ثايدايازول و4,2,1-ترايازول و4,3,1-أوكسادايازول الجديدة من مواد أولية مختلفة, تم تحويل الحوامض الكربوكسيلية (2-حامض النفثويك و4-مثيل حامض البنزويك) إلى الأسترات المقابلة (T1,2) عن طريق مفاعلها مع الإيثانول المطلق بوجود حامض الكبريتيك المركز. وحولت الأسترات (T1,2) إلى هيدرازيدات (T3,4) بمفاعلها مع الهيدرازين المائي في الإيثانول, كما تم تحويل الهيدرازيدات (T3,4) إلى ثايوسيميكاربازيدات المعوضة (T5-8) عن طريق مفاعلة الهيدرازيد مع ثايوسيانات الأمونيوم وحامض الهيدروكلوريك المركز أو أيزوثايوسيانات الفنيل. وحولت الثايوسيميكاربازيدات المعوضة (T5-8) إلى معوضات 4,3,1-ثايدايازول (T9-12) و4,2,1-ترايازول-3-ثايول (T13-16) من خلال مفاعلها مع حامض الكبريتيك المركز ومحلول هيدروكسيد الصوديوم على التوالي. كذلك تم تحويل الثايوسيميكاربازيدات المعوضة (T5,6) إلى معوضات 4,3-ثنائي امين-4,2,1-ترايازول (T17,18) من خلال مفاعلها مع الهيدرازين المائي, كما تم تحويل الهيدرازيدات إلى مركبات (T19,20) بمفاعلها مع كلوريد الأسيتيل في رباعي هيدروفيوران الجاف الذي تحولق إلى 2-مثيل 4,3,1-ثايدايازول المعوض (T21,22) بتفاعله مع خماسي كبريتيد ثنائي الفسفور في الزيلين.

كذلك حولت الهيدرازيدات (T3,4) إلى معوضات 4,3,1-أوكسادايازول (3H)2-اون (T23,24) بمفاعلها مع أثيل كلوروفورميت في n-بيوتانول الذي حول إلى معوضات 4-أمينو-2H-4,2,1-ترايازول-(4H)3-اون (T25,26) عن طريق مفاعله مع الهيدرازين المائي في n-بيوتانول, وتم تحويل الهيدرازيد إلى بوتاسيوم هيدرازين-1-كاربوداينثايويت المعوض (T27,28) بمفاعله مع ثنائي كبريتيد الكربون و هيدروكسيد البوتاسيوم الذي حول إلى معوضات 4,3,1-ثايدايازول-(3H)2-ثايون (T29,30) ومعوضات 4,3,1-أوكسادايازول (3H)2-ثايون (T31,32) بمفاعلها مع حامض الكبريتيك المركز او حامض الهيدروكلوريك المركز في الإيثانول المطلق على التوالي, وحول أيضا الى مركب 4-أمينو-3-4-مثيل بنزيل-(1H)-4,2,1-ترايازول-(4H)5-ثايون (T33) بمفاعله مع الهيدرازين المائي في

الإيثانول المطلق. واستخدم المركب المحضر (T33) في العديد من التفاعلات فقد أعطى المركب (34) من خلال مفاعله مع 3-نيتروبنزالديهايد بوجود حامض الخليك , وأعطى المركب (35) بمفاعله مع إنهدريد الأسيتيك , وأخيراً أعطى المركب (36) بمفاعله مع ثنائي كبريتيد الكربون وهيدروكسيد البوتاسيوم في الإيثانول المطلق.

وتم تحويل المركبين 2-أمينو-4,3,1-ثيادايازول (T9,10) الى مجموعة من قواعد شيف (T37-44) بتفاعلها مع معوضات البنزالديهايد في الإيثانول وبإضافة قطرات من حامض الخليك الثلجي و حولت قواعد شيف المعوضة الناتجة إلى مركبات (T45-52) من خلال تفاعلها مع حامض الثايوكلايكوليك وكلوريد الخارصين اللامائي في الميثانول. كما حول المركبين (T9,10) إلى معوضات 2-كلورو-4,3,1-ثيادايازول (T55,56) من خلال أملاح الدايازونيوم كما تم استخدام هذه الأملاح في تحضير معوضات 2-أزيدو-4,3,1-ثيادايازول (T57,58) عن طريق مفاعلها مع أزيد الصوديوم والتي حولت إلى مركبات (T59-62) بمفاعلها مع إيثوكسيد الصوديوم وأثيل اسيتواسيتات أو اسيتايل اسيتون على التوالي.

شخصت المركبات المحضرة بالطرائق الطيفية طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) كما تم تشخيص بعض المركبات بواسطة طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) فضلا عن التشخيص بالطرائق الفيزيائية.

ABSTRACT

The present study synthesis and identification of some new substituted 1,3,4-thiadiazole, 1,2,4-triazole and 1,3,4-oxadiazole from various starting materials.

The carboxylic acid (2-naphthoic acid, 4-methyl benzoic acid) converted to esters (T1,2) were treated with absolute ethanol in the presence of concentrated sulfuric acid.

The above synthesis ester were converted to acid hydrazide (T3,4) by their reaction with hydrazine hydrate in ethanol.

The hydrazide then transferred to substituted thiosemicarbazides (T5-8) by their reaction with ammonium thiocyanate and concentrated hydrochloric acid or phenylisothiocyanate.

The thiosemicarbazides (T5-8) were converted into 1,3,4-thiadiazole (T9-12) and 1,2,4-triazole (T13-16) when treated with concentrated sulfuric acid and sodium hydroxide respectively.

The substituted thiosemicarbazides (T5-6) were converted into 3,4-diamine-1,2,4-triazole (T17,18) when treated with hydrazine hydrate.

The hydrazide converted to acetyl (T19,20) with reaction of acetyl chloride in anhydrous tetrahydrofuran which then cyclized to 2-methyl substituted-1,2,4-thiadiazole (T21,22) by their reaction with diphosphorus pentoxide in xylene.

The hydrazides (T3,4) converted into substituted 1,3,4-oxadiazole-2(3H)-one when treated with ethyl chloroformate in n-butanol and then converted to substituted 4-amino-2H-1,2,4-triazole-3(4H)-one (T25,26) when treated with hydrazine hydrate in n-butanol, and then hydrazides converted to substituted potassium hydrazine-1-carbothioate (T27,28) by reaction with carbon disulfide and potassium hydroxide which converted to substituted 1,3,4-thiadiazole-2(3H)-thione (T29,30) and substituted 1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione (T31,32) by treated with concentrated sulfuric acid and concentrated hydrochloric acid in absolute ethanol respectively, and

converted to 4-amino-3-(4-methyl benzyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione (T33) by treated with hydrazine hydrate in absolute ethanol.

The compound (T33) used in many reaction first converted to compound (T34) through reaction with 3-nitrobenzaldehyde in the presence of acetic acid and give (T35) when treated with acetic anhydride and when treated with carbon disulfide and potassium hydroxide in absolute ethanol give (T36).

The synthesis of Schiff bases (T37-44) from reaction of compounds (T9,10) with substituted benzaldehyde in ethanol and added drops of glacial acetic acid, the Schiff bases converted to compounds (T45-52) when treated with thioglycolic acid and anhydrous zinc chloride in methanol, the compound (T9,10) convert to substituted 2-chloro-1,3,4-thiadiazole (T55,56) through diazonium salt , these compounds used in different reactions to obtain (T57,58) when treated with sodium azide while gave (T59-62) when treated with sodium ethoxide and ethyl acetate or acetyl acetone respectively.

The structure of the synthesized compounds were confirmed by infrared IR and ¹H-NMR data and physicpal means.

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



Synthesis of Some New Heterocyclic Compounds Derived from 2-Naphthoic acid & 4-Methyl benzoic acid

Tamara Talal Fatah Alsafar

M.Sc. Thesis

Chemistry

Supervised by

Assist. Prof.

Dr. Amal Nafe Ali

1441 A.H.

2019 A.D.