جامعة الموصل
كلية التربيـــــة
للعلوم الصـرفة

تحضير بعض الهيدرازيدات الجديدة ومشتقاتها

أيمن نبيل ياسين

رسالة ماجستير
الكيمياء

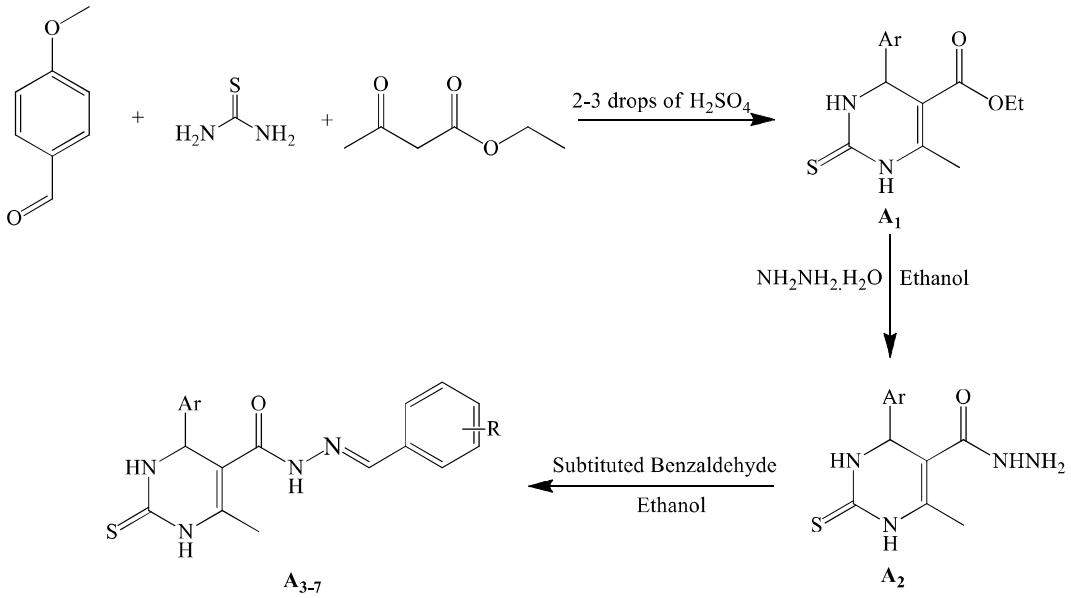
بإشراف
الأستاذ
الدكتور محمد سلمان عبد

١٤٣٦هـ ٢٠١٥م

الملخص

تم في هذه الدراسة تحضير هيدرازيدات جديدة وبعض هيدرازوناتها من الاسترات المقابلة وتضمنت تلك الدراسة المسارات الآتية:

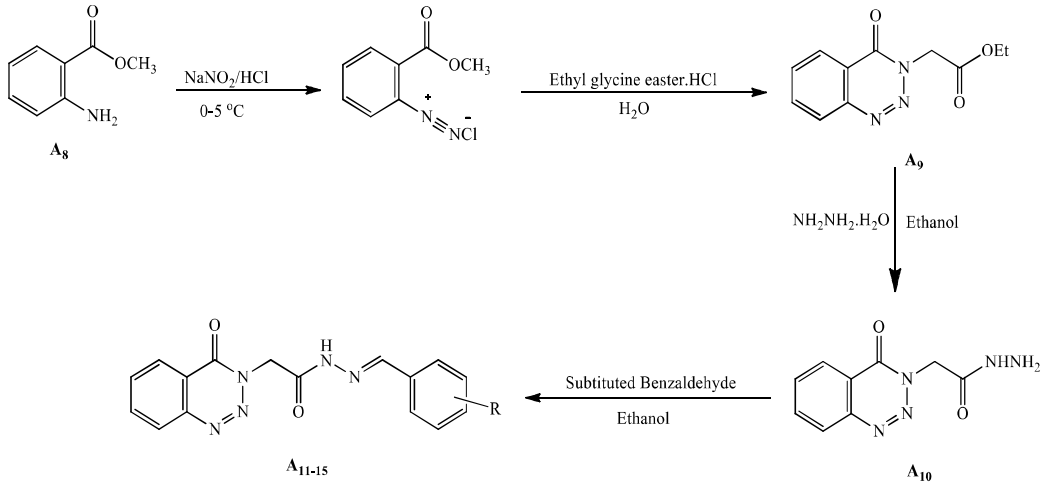
المسار الأول: تضمن تحضير المركب الأستري 5-إيثوكسي كاربونيل-4-(4-ميثوكسي فنيل)-6-مثيل-4,3,2,1-رباعي هيدروبيريميدين-2-ثايون (A_1) من تكاثف 4-ميثوكسي بنزالديهيد والثايوريا والايثل اسيتو الخلات من خلال التفاعل متعدد المكونات ومن ثم معاملة الناتج مع الهيدرازين المائي للحصول على الهيدرازيد الجديد 5-هيدرازيدو-4-(4-ميثوكسي فنيل)-6-مثيل-4,3,2,1-رباعي هيدروبيريميدين-2-ثايون (A_2). كما تم في هذا المسار تحضير عدد من الهيدرازونات الجديدة (A_{3-7}) من تفاعل الهيدرازيد (A_2) مع سلسلة من معوضات البنزالديهيد.



Ar= 4-methoxyphenyl
R= 4-NO_2, 4-$N(CH_3)_2$, 4-Cl, 4-OH, 4-OCH_3

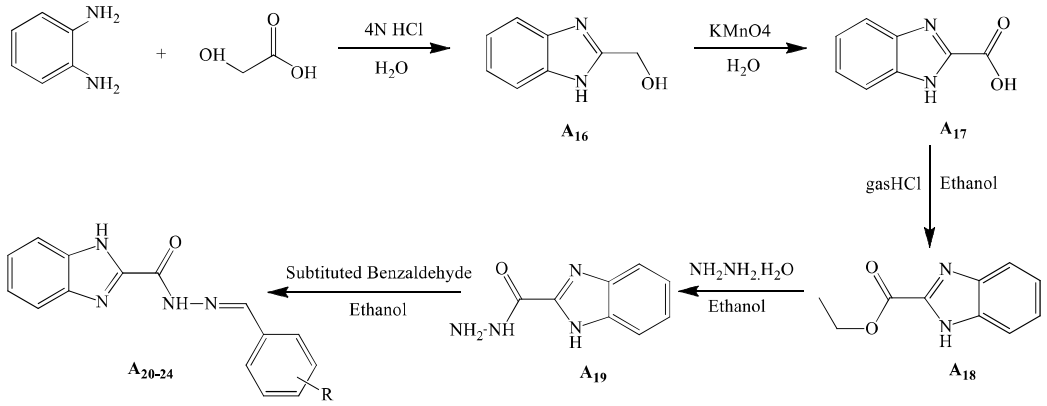
المسار الثاني: حضر في هذا المسار الأستر الجديد إثيل 2-(4-أوكسوبنزو[d][3,2,1] ترايزين-3-(4H)-يل) خلات (A_9) من خلال تحويل انثرانيلات المثيل الى ملح الديازانيوم ومن ثم معاملته مع الاثيل كلايسين، بعدها تمت معاملة الناتج مع الهيدرازين المائي للحصول على

الهيدرازيد الجديد 2-(4-أوكسوبنزو[3,2,1][d] ترايزين-3-(4H)-يل) هيدرازيد الخليك (A_{10})، بعدها يتم مفاعلته مع سلسلة من معوضات البنزالديهيد لغرض الحصول على الهيدرازونات الجديدة (A_{11-14}).



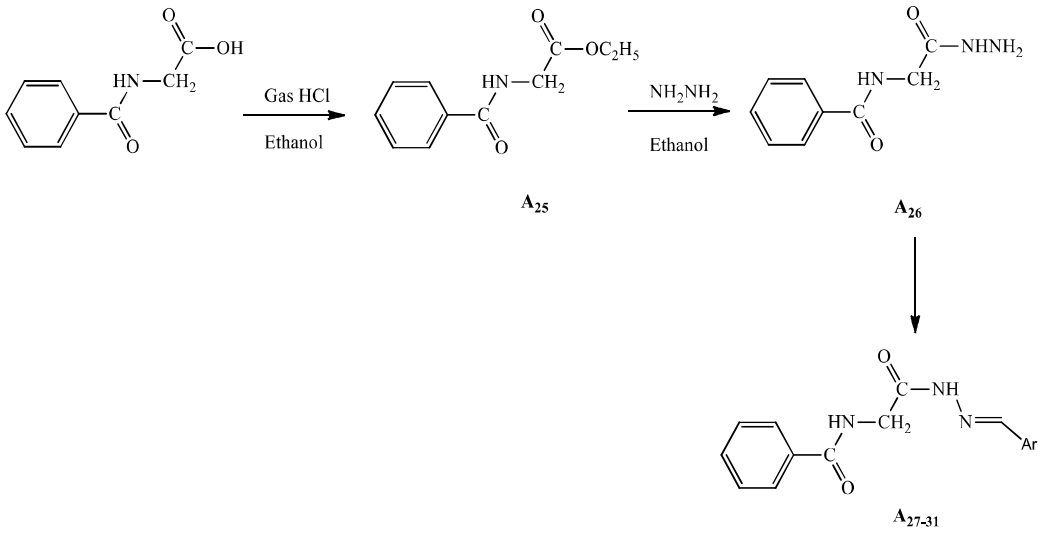
R= 4-NO_2, 4-$N(CH_3)_2$, 4-Cl, 4-OH, 4-OCH_3

المسار الثالث: تضمن تحضير الهيدرازونات (A_{19-23}) الجديدة ابتداءاً من تفاعل الاورثو فنيلين ثنائي الامين مع حامض الكلايكوليك لغرض الحصول على المركب بنزايميدازول-2-ميثانول (A_{15}) الذي يمر بسلسلة من التفاعلات وصولا بالأستر الجديد إثيل بنزايميدازول-2-كاربوكسيليت (A_{17}) الذي تمت معاملته مع الهيدرازين المائي لتكوين الهيدرازيد الجديد بنزايميدازول-2-هيدرازيد (A_{18}) ثم مفاعلته مع معوضات البنزالديهيد للحصول على الهيدرازونات أعلاه.



R= 4- NO2 , 4-N(CH3) , 4-Cl, 2,6-Cl , 4-OMe

المسار الرابع: تم في هذا المسار تحضير هيبيورات الاثيل (A_{24}) من خلال معاملة الحامض المقابل مع الايثانول المشبع بغاز حامض الهيدروكلوريك بعدها تمت معاملة الاستر الناتج مع الهيدرازين المائي لغرض الحصول على هيدرازيد حامض الهبيوريك (A_{25}) الذي تمت مفاعلته مع الديهيدات المختلفة لغرض الحصول على الهيدرازونات الجديدة (A_{26-31}).



Ar=2-hydoxynaphthanyl, 2-hydroxyphenyl, 3-pyridyl, 2-methoxyphenyl, 2,6-dichlorophenyl

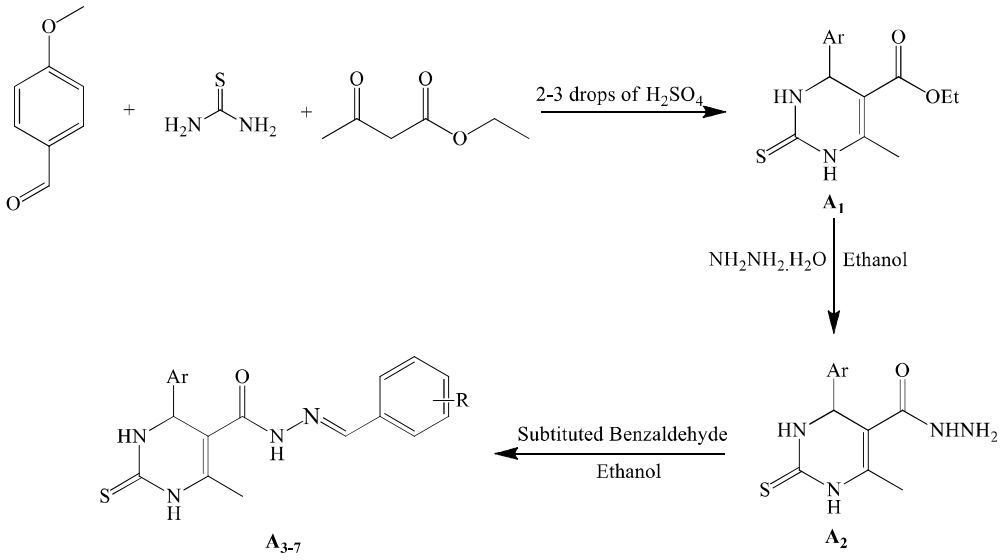
تم تشخيص المركبات المحضرة بالطرق الطيفية IR, ^{1}HNMR, ^{13}CNMR, Mass وبعض الكشوفات الكيميائية مثل كشف العناصر والكشف عن بعض المجاميع الوضيفية.

Abstract

The present investigation includes the synthesis of new hydrazide compounds and some of their hydrazone derivatives from their corresponding esters.

The above study includes the following pathways:

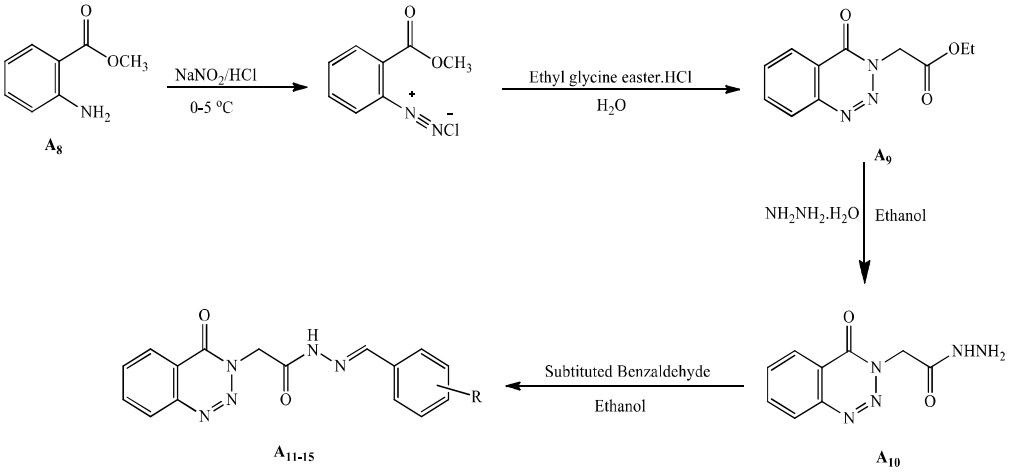
1- Synthesis of 5-ethoxycarbonyl-4-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-2-thione (A_1) by the condensation of 4-methoxy benzaldehyde, thiourea and ethyl acetoacetate via the multicomponent reaction. The resulted ester was treated with aqueous hydrazine to produce the new hydrazide 5-hydrazido-4-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-2-thione (A_2). Some of new hydrazones (A_{3-7}) were also synthesized in this pathway from the reaction of hydrazide (A_2) with a series of substituted benzaldehyde.



Ar= 4-methoxyphenyl
R= 4-NO_2, 4-$N(CH_3)_2$, 4-Cl, 4-OH, 4-OCH_3

2- In this pathway, the new ester ethyl 2-(4-oxobenzo[d][1,2,3]triazine-3(4H)-yl)acetate (A_9) was synthesized by converting methyl

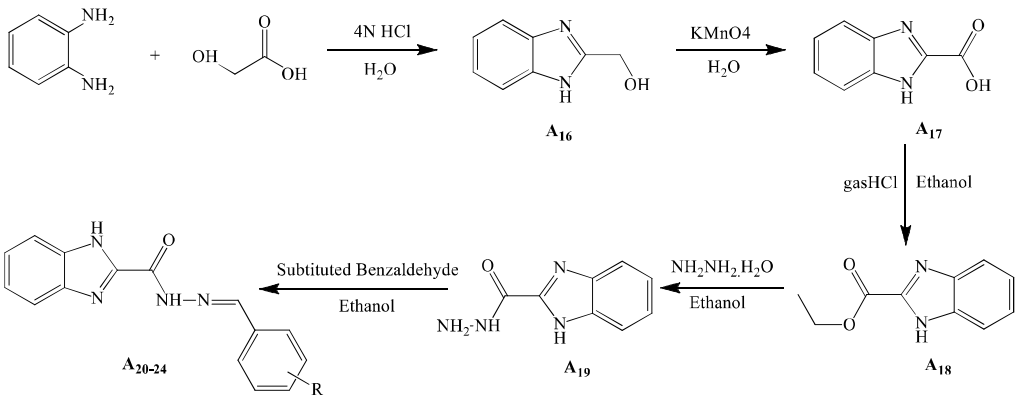
anthranilate (A_8) into diazounium salt, then the last was allowed to react with ethyl glycine. The resulted ester was treated with aqueous hydrazine to give the second new hydrazide ethyl 2-(4-oxobenzo[d][1,2,3]triazine-3(4H)-yl) acetohydrazide (A_{10}). Some of new hydrazones ($A_{11\text{-}15}$) were also synthesized from the reaction of hydrazide (A_{10}) with a series of substituted benzaldehyde.



R= 4-NO_2, 4-$N(CH_3)_2$, 4-Cl, 4-OH, 4-OCH_3

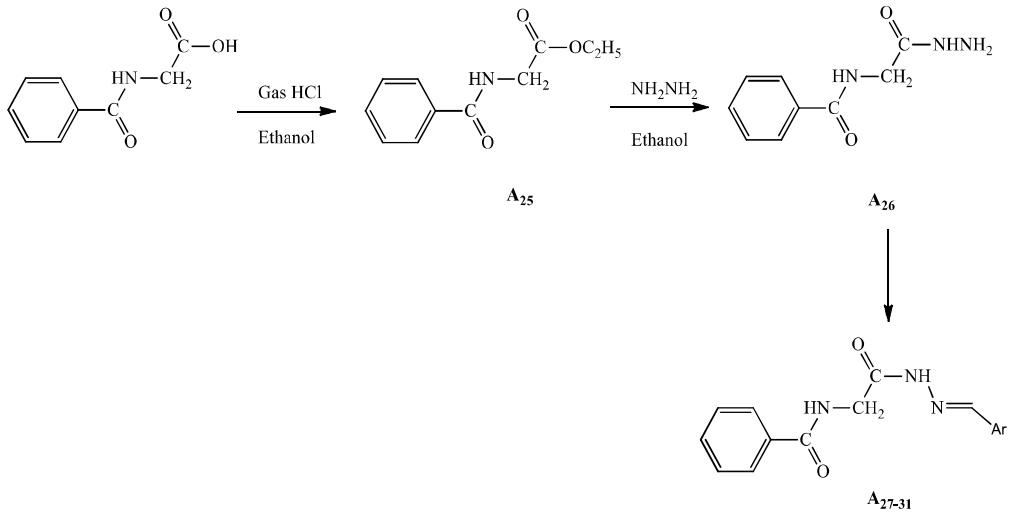
3- Synthesis of new hydrazone compounds ($A_{20\text{-}24}$) firstly from the reaction of *o*-phenylene diamine with glycolic acid to give benimidazole-2-methanol (A_{16}) which was allowed to undergo a series of reactions to get finally the new ester ethyl benzimidazole-2-carboxylate (A_{18}). The resulted ester was treated with aqueous hydrazine to produce the third new hydrazide benzimidazole-2-hydrazide (A_{19}) which was reacted with a series of substituted benzaldehyde to form the above hydrazones.

Abstract



R= 4- NO2 , 4-N(CH3) , 4-Cl, 2,6-Cl , 4-OMe

4- In this pathway, ethyl hippurate (A_{25}) was synthesized by esterification the corresponding carboxylic acid with saturated ethanol with gas of hydrochloric acid. The resulted ester was treated with aqueous hydrazine to get the hippuric hydrazide (A_{26}). Some of new hydrazones (A_{27-31}) were also synthesized from the reaction of hydrazide with different aldehyde compounds.



Ar=2-hydoxynaphthanyl, 2-hydroxyphenyl, 3-pyridyl, 2-methoxyphenyl, 2,6-dichlorophenyl

The synthesized compounds were characterized by IR, mass and NMR spectroscopy, their physical properties such as melting points and some simple chemical tests such as elements and functional group tests.