

تخليقات جديدة لمشتقات الكومارين-٣- مستبدل كروتونونيتريل
والكومارين-٣-مستبدل سنامونيتريل والكومارينونيبيردين

رسالة ماجستير مقدمة من الطالب

وائل عبد الجيد أحمد عرفه

بكالوريوس كيمياء ١٩٩٧

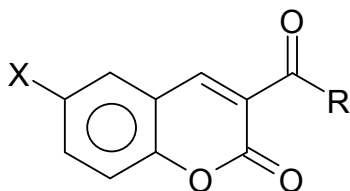
جامعة القاهرة

٢٠٠٣

ملخص رسالة الماجستير

العنوان: تخليقات جديدة لمشتقات الكومارين-٣- مستبدل كروتونونيتريل والكومارين-٣-مستبدل سنامونيتريل والكومارينونوبيردين.

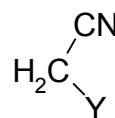
تم دراسة تفاعلات ٣-أسيتيل و ٣-بنزويل كومارين **1a-c** مع كواشف النيتريلات النشطة. في هذا التفاعل تم استخدام ظروف مختلفة لتحضير نيتريلات كومارين جديدة ، ومركبات حلقيه غير متجانسة تحتوي علي الكومارين.



1a: R=CH₃, X=H

b: R=CH₃, X=Br

c: R=C₆H₅, X=Br



Y=CN

Y=CH₃C(NH)-

تم إجراء تفاعل مركب **1a-c** مع مالونونيتريل في بنزين محتويماً على اسيتات الأمونيوم وحمض الاسيتيك بكميات محفزة وقد وجد أن التفاعل يسير تحت تفاعل تكاثف نوفيناغل ليعطى **2a-c** كنواتج رئيسي و **3a,b** كنواتج ثانوي كما هو موضح في مخطط (١) ، تم إثبات التركيب البنائي لمركبات **2a-c** و **3a,b** عن طريق التحليل العنصرى والطيفي. عند إجراء تفاعل المركب **1a-c** مع مالونونيتريل في وجود اسيتات امونيوم أعطى المركبات **4a-c** . ففي هذا التفاعل بالإضافة إلى تكاثف المالونونيتريل مع مجموعة الكيتون يضاف جزئ من الامونيا على حلقة البيران من مشاركة اسيتات الامونيوم. تم اثبات التركيب البنائية لهذه المركبات **4a-c** عن طريق التحاليل العنصرية والطيفية. فضلاً عن اثباتها كيميائياً عن طريق

تكوينها من تسخين كميات متكافئه من **2a-c** مع اسيتات الامونيوم (مخطط 1). بالإضافة إلى ما سبق تم تخليق مشتقات الكومارينوبيردين **5a-c** بتسخين **4a-c** في حمض الاسيتيك الثلجى. أيضا تم دراسة تفاعل **1a-c** مع مركب 3-امينوبيتيورونيتريل **6** تحت ظروف تفاعلية مختلفة. ومن ثم فإن تفاعل **1a-c** مع **6** فى وجود اسيتات الامونيوم يعطى مشتقات البيردين **9a-c** من ناحية أخرى عند إجراء نفس التفاعل فى وجود أيثوكسيد الصوديوم يعطى مشتقات البيردين **10a,b** (مخطط 1). ومن الجدير بالذكر أن تكون المركبات **10,9** يصاحبها تكوين مركب **3** بكميات قليلة. تم إثبات التراكيب البنائية لهذه المركبات من خلال التحاليل العنصرية والطيفية. من ناحية أخرى تم تحويل المركبات **10a,b** إلى **9a,b** وذلك بتسخينها تحت ظروف كوب-نوفيناجيل. وهذا بدوره يعد دليلاً آخر على إثبات تراكبيهما البنائية. على النقيض من سلوك المركب **1a,b** تجاه **6** فى وجود أيثوكسيد الصوديوم فإن تفاعل **1c** مع **6** تحت نفس ظروف التفاعل يعطى مركب **11**. التركيب البنائى للمركب **11** تم إثباته عن طريق التحاليل الطيفية. يرجع الاختلاف فى سلوك **1a,b** و **1c** تجاه المركب **6** إلى القدرة الإلكترونية لمجموعة الفينيل فى **1c** لتحفيز إضافة الإيثانول.

بعض تفاعلات مشتقات الكومارين -3- مستبدل كروتونونيتريل

تم دراسة نشاط مركبات **2a,b** تجاه بعض الكواشف الإلكترونية و النيوكفيليه (مخطط ٢). ونظراً لنشاط هذه المركبات تجاه الكواشف الإلكترونية و النيوكفيليه فعند ازدوجها مع أملاح آريل ديازونيوم لتعطى مركبات صبغية تعتمد طبيعتها على ظروف التفاعل المتبعة. فعند إجراء التفاعل فى اسيتات صوديوم كحولية فإنه ينتج مركبات الأزوهيدازون الغير حلقيه **13a-f**. بينما تنتج مركبات الأزو المحتوية على جزيء واحد من آريل ديازونيوم **16a-f** عند إجراء التفاعل فى حمض استيك محتوى على اسيتات صوديوم. تم التعرف على التركيب البنائى للمركب **13a-f** و **16a-f** من خلال التحليل العنصرى والطيفى . بالإضافة إلى ذلك تم تحويل المركبات **13a-f** إلى مشتقات آريل أزو بيريدزينون **15a-f** عند تسخينها فى حمض أستيك مائى عن طريق تكوين **14a-f** كمر كبات وسطية وكذلك مشتقات البيريدزينون **18a-f** تم الحصول عليها بتسخين **16a-f** فى حمض استيك مائى خلال تكوين **17a-f** كمر كبات وسيطة (مخطط ٢). ومن ناحية أخرى عند تفاعل **2a** مع ملح الديازونيوم لحمض الأثرانيلك فإنه يعطى مشتقات بيريدازينو كينازولين **21** (مخطط 2). وأمكن تفسير تكوين **21** عن طريق تكوين هيدرازون و بيريدازين كمر كبات وسطية. قام الباحث بتحضير مشتقات الفيوران **25a,b** وذلك من خلال سلوك جديد لتكاتف مجموعة الميثيل النشطة فى **2a** مع الألهيدات الأروماتيه فى وسط قاعدى وأثبتت التراكيب البنائية لهذه المركبات من خلال التحاليل العنصرية والطيفية. فُسر تكوين المركب **25a,b** عن طريق إضافتين نيوكليوفلتين واحدة تلو الأخر لتعطى رباعى هيدروفيوران كمر كبات وسطى والذى بدوره يفقد سيانيد هيدروجين وهيدروجين متحولاً إلى الفيوران الأروماتى (مخطط 2). فى هذا التفاعل تم اضافته NH_3 على حلقة البيران خلال الرابطة C_3-C_4 . واشتملت الدراسة على معرفة

نشاط المركبات **2a,b** تجاه الكواشف النيكلوفيليه فقد وجد أن الرابطة المزدوجة بين الكربون ٣ و٤ في حلقة البيران هي الأكثر نشاطاً .مدلاً على ذلك قام الباحث بمعالجة المركب **2a** بالإمينات الاروماتيه فأعطت مشتقات ثنائى هيدرو بيردين **23a,b**. محاكاة لذلك فقد تم إضافة كلا من حمض ثيوجليكوليك و إيثيل ثيوجليكولات الى المركبات **2a,b** لتعطى مشتقات ٤- ميركابتو كومارين **26a,b** و **30a,b** على التوالي (مخطط ٢). استعانة بالتحاليل العنصرية والطيفية لهذه المركبات قد وجد أنه تتم الإضافة عن طريق مجموعة الثيول (SH) فى حالة الحمض بينما تتم عن طريق مجموعة المثلين (CH_2) النشطة فى حالة الأستر.