جـــامعة الفـــيوم
Fayoum University
كلية العلوم
قسم الكيمياء

تشييد وتفاعلات بعض الحلقات غيرالمتجانسة المحتوية علي النيتروجين والكبريت

رسالة دكتوراه مقدمة من الطالب

وائل عبد الجيد أحمد عرفه

ماجستير كيمياء عضوية ٢٠٠٣

جامعة القاهرة فرع الفيوم

٢٠٠٨

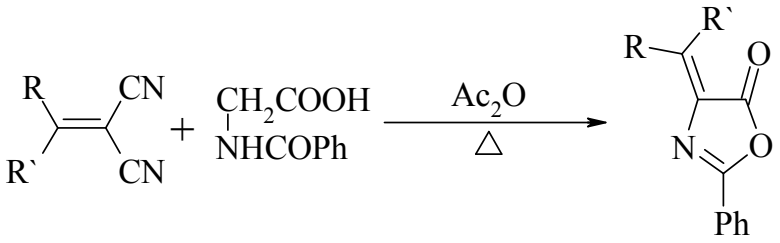
جـــامعة الفـــيوم
Fayoum University
كلية العلوم
قسم الكيمياء

الملخص العربى لرسالة الدكتوراة

الجزء الاول:

A Novel Synthesis of 4-Ylidene-5(4H)-oxazolones Via Trans Olefination and Some Reactions of the Newly Synthesized Derivatives

تم التوصل الي طريقه جديده و بسيطه لتحضير مشتقات الاوكسازولون. فعند تفاعل مشتقات الاريلدين مالونونيتريل مع حمض الهيبيورك في وجود انهيدريد حمض الاستيك تكونت مشتقات الاوكسازول **2a-m**. حصيلة هذا التفاعل تتحسن بأستعمال خلات الصوديوم الامائية.

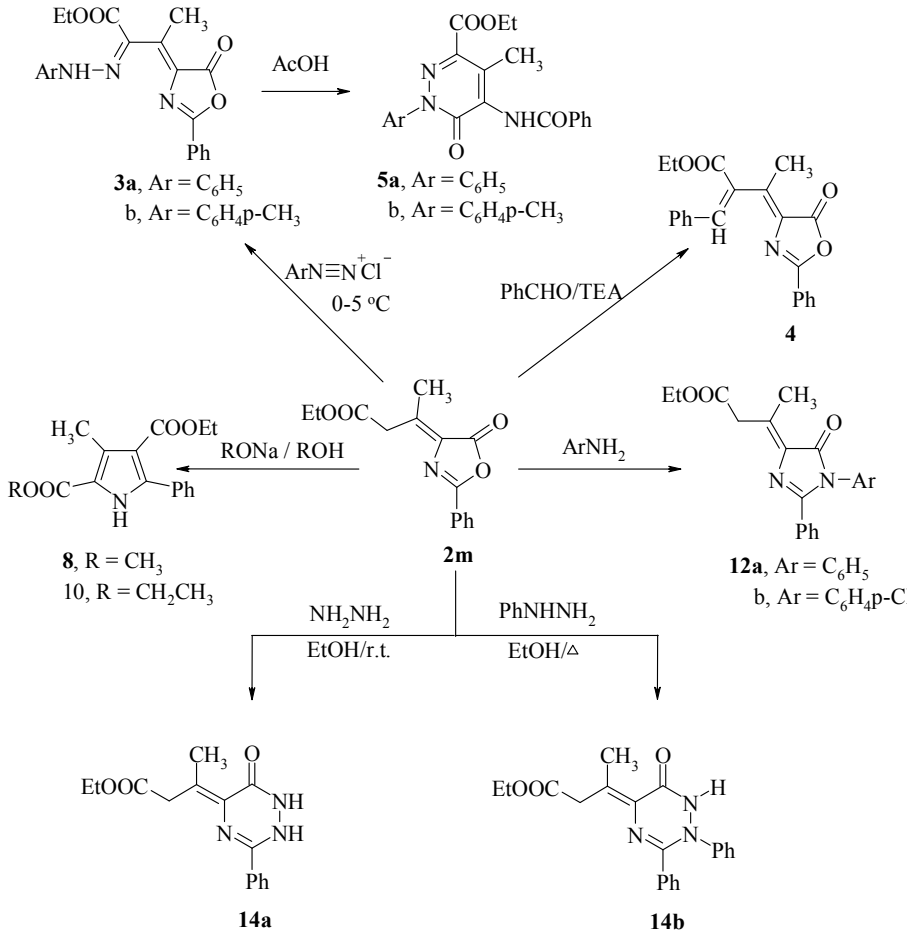


1 **2**a-m

Products	R	R`	Products	R	R`
2a	C_6H_5	H	2h	p-$CH_3C_6H_4$	CH_3
2b	p-$OCH_3C_6H_4$	H	2i	p-ClC_6H_4	CH_3
2c	p-$CH_3C_6H_4$	H	2j	2-thiophenyl	CH_3
2d	p-ClC_6H_4	H	2k	CH_3	CH_3
2e	2-furyl	H	2l	Cyclohexyl	
2f	2-thiophenyl	H	2m	CH_3	CH_2CO_2Et
2g	C_6H_5	CH_3			

يتزاوج **2m** مع املاح الديازونيوم مكونا مشتقات الاوكسازولون **3a, b**. و كذلك يتكاثف **2m** مع البنزالدهيد في وجود ثلاثي ايثيل امين مكونا مشتقات الاوكسازولون ٤.

و عندا غليان **3a, b** في حمض الخليك تكونت مشتقات البيريدازين **5a, b**. و عندا غليان **2m** مع ميثواكسيد الصوديوم في الميثانول أو ايثواكسيد الصوديوم في الايثانول تتكون مشتقات البرول **10, 8** علي التوالي. ايضا تم دراسة تفاعلات **2m** مع النيكلوفيلات النيتروجنية حيث تم تفاعل **2m** الامينات الاوليه الاروماتيه مكونا مشتقات الاميدازول **12a, b** و كذالك يتفاعل **2m** مع الهيدرازينات مكونا مشتقات الترايازين **14a, b** علي التوالي (Scheme 1).



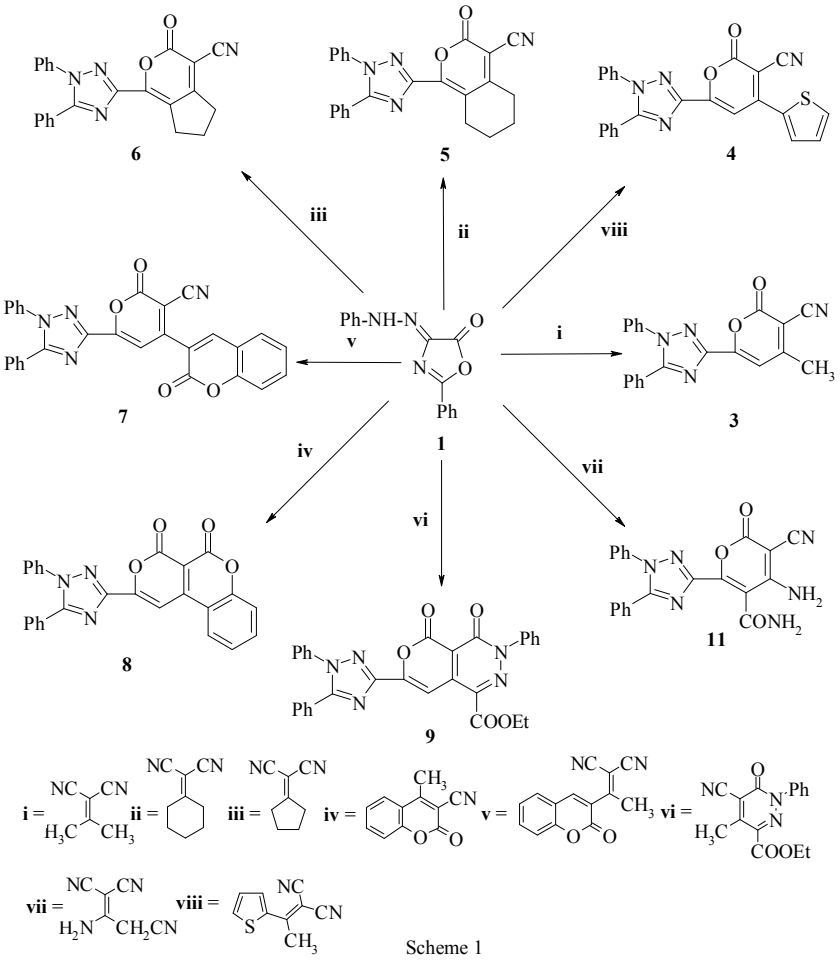
Scheme 1

الجزء الثاني:

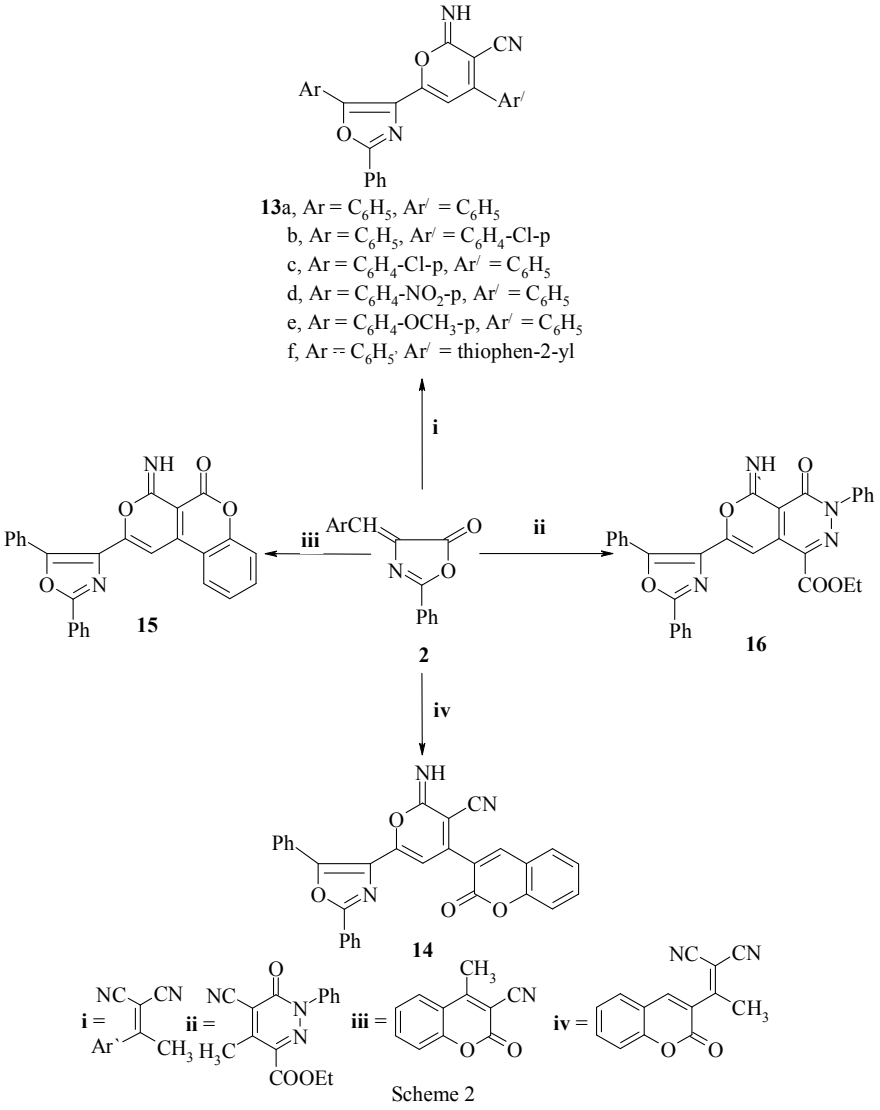
Reactions of 4-Substituted Oxazolones with α,β-Unsaturated Nitriles: A Novel Synthesis of 1,2,4-Triazol-3-yl Pyrans, Oxazol-4-yl Pyrans and Their Annulated Derivatives

يتفاعل الاوكسازولون **١** مع كلا من ٢-بروبليدين مالونونيتريل، ٢-سيكلوهكسليدين مالونونيتريل، ٢-سيكلوبنتلدين مالونونيتريل، ٣-سيانو-٤-مثيل كومارين، مشتق الكرومين، مشتق البيريدازين، دايمر مالونونيتريل أو مشتق الثيوفين مكونا مشتقات البيرانون **3-11** (Scheme 1).

و كذالك يتفاعل مشتقات الاوكسازولون **2** مع مشتقات الاريل اثيلدين مالونونيتريل، مشتق البيريدازين، و مشتقات الكومارين معطيا مشتقات البيرانون**13-16** (Scheme 2).


6
5
4
iii
ii
viii
7
Ph-NH-N
v
1
i
3
iv
vi
vii
8
9
11
i =
ii =
iii =
iv =
v =
vi =
vii =
viii =

Scheme 1

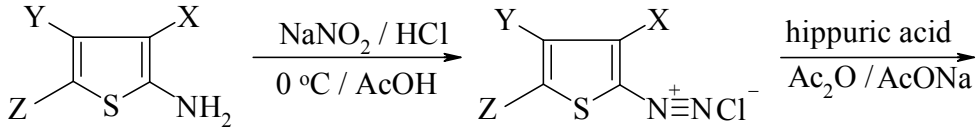


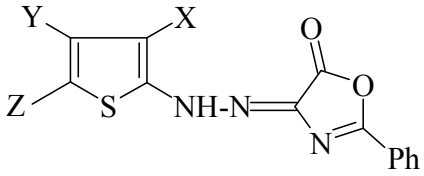
Scheme 2

الجزء الثالث:

Synthesis and Reactions of Some New 2-Phenyl-4-(Substituted Thiophen-2-yl-hydrazono)-4H-Oxazol-5-ones

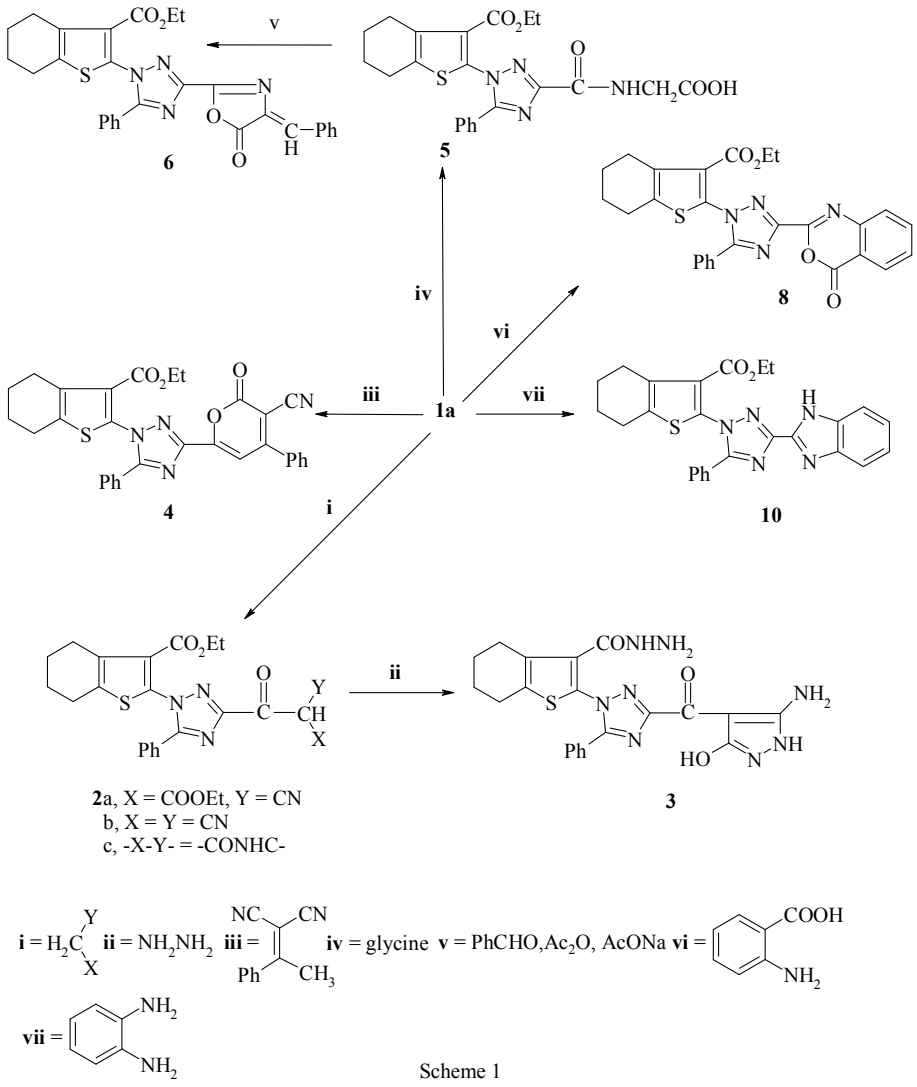
عند تزاوج ملح الديازونيوم لمشتقات الثيوفين مع حمض الهيبيوريك في وجود خلات الصوديوم المائية تتكون مشتقات الاوكسازولون **1a-d**.





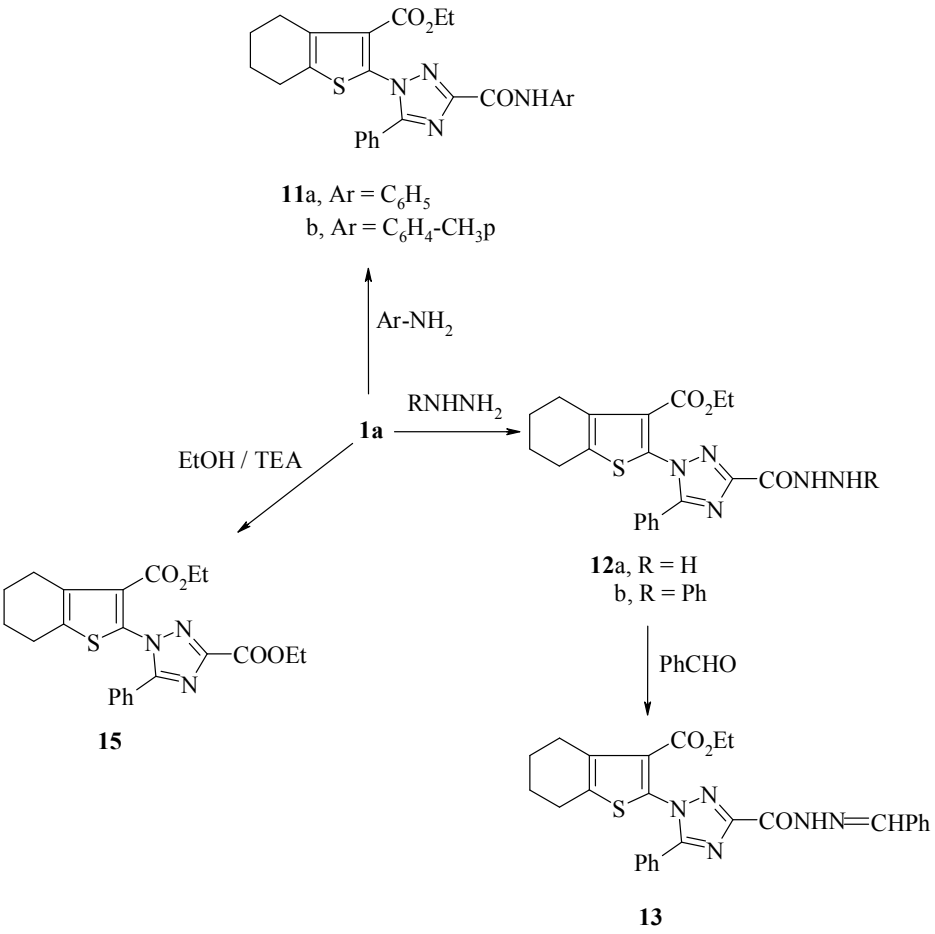
1a, X = CO_2Et, Y-Z = -$(CH_2)_4$-
b, X = CO_2Et, Y-Z = -$(CH_2)_3$-
c, X = CN, Y = C_6H_5, Z = H
d, X = CN, Y = C_6H_4-OCH_3p, Z = H

يتفاعل الاوكسازولون **1a** مع الايثيل سيانواسيتات، مالونونيتريل أو مشتق البيرازول معطيا مشتقات التراي أزول **2a-c** علي التوالي. وعند تفاعل **2a** مع الهيدرازين يتكون مشتق البيرازول **3**. كذلك عند تفاعل **1a** مع ٢-(١-فنيل اثيلدين)مالونونيتريل يتكون مشتق البيرانون ٤. الاوكسازولون **1a** يتفاعل مع الجليسين مكونا مشتق الجليسين ٥ الذي يتكاثف مع البنزالدهيد معطيا مشتق الاوكسازول ٦. و عند تفاعل **1a** مع حمض الانثرانيلك أو الارثو فينيلين داي امين يتكون مشتق البنزوأوكسازين ٨ و البنزوأيميدازول ١٠ علي التوالي. (Scheme 1).



Scheme 1

و كذالك يتفاعل **1a** مع الامينات الاولية الاروماتية مثل الانيلين و البارا طولودين مكونا الاميدات **11a, b** علي التوالي. و يتفاعل **1a** مع الهيدرازين أو الفنيل هيدرازين حيث تتكون مشتقات الهيدرازيد **12a, b** علي التوالي. عند غليان **1a** في الايثانول المحتوي علي كمية حفزية من ثلاثي ايثيل امين يتكون مشتق الاستر **١٥**. (Scheme 2).

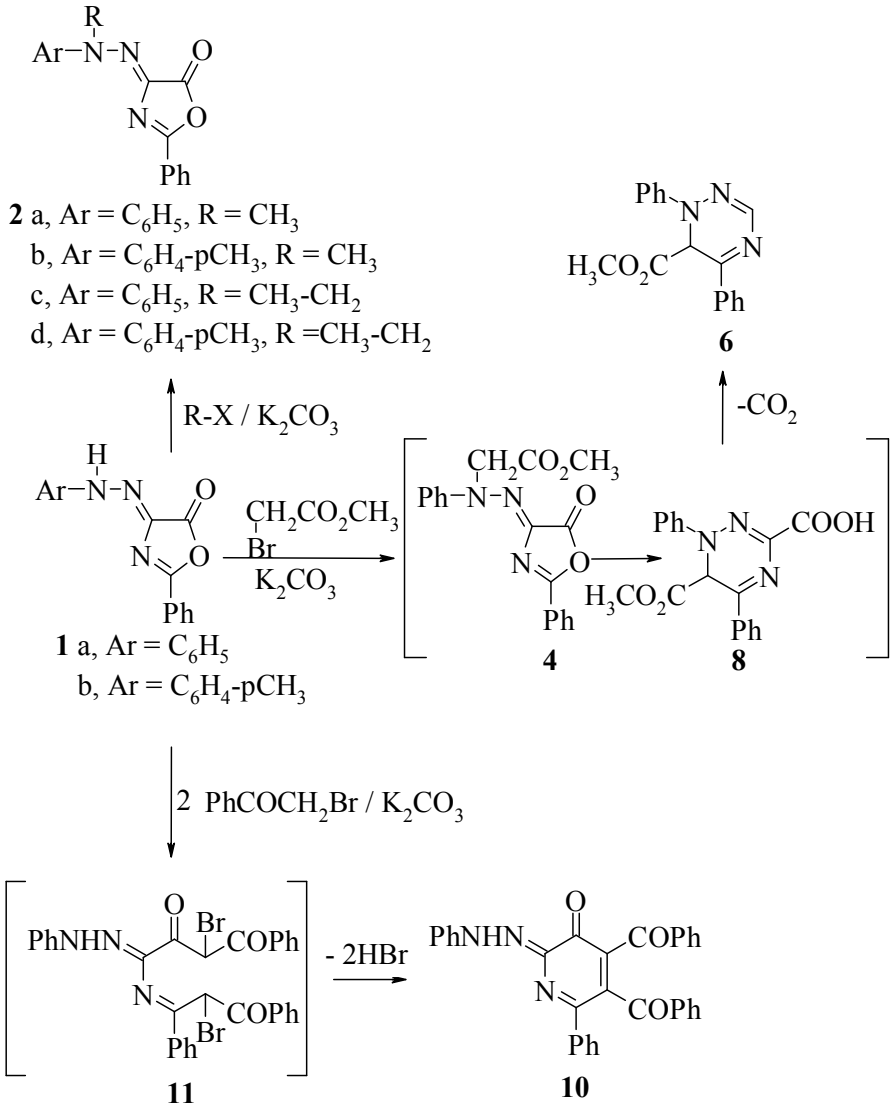


Scheme 2

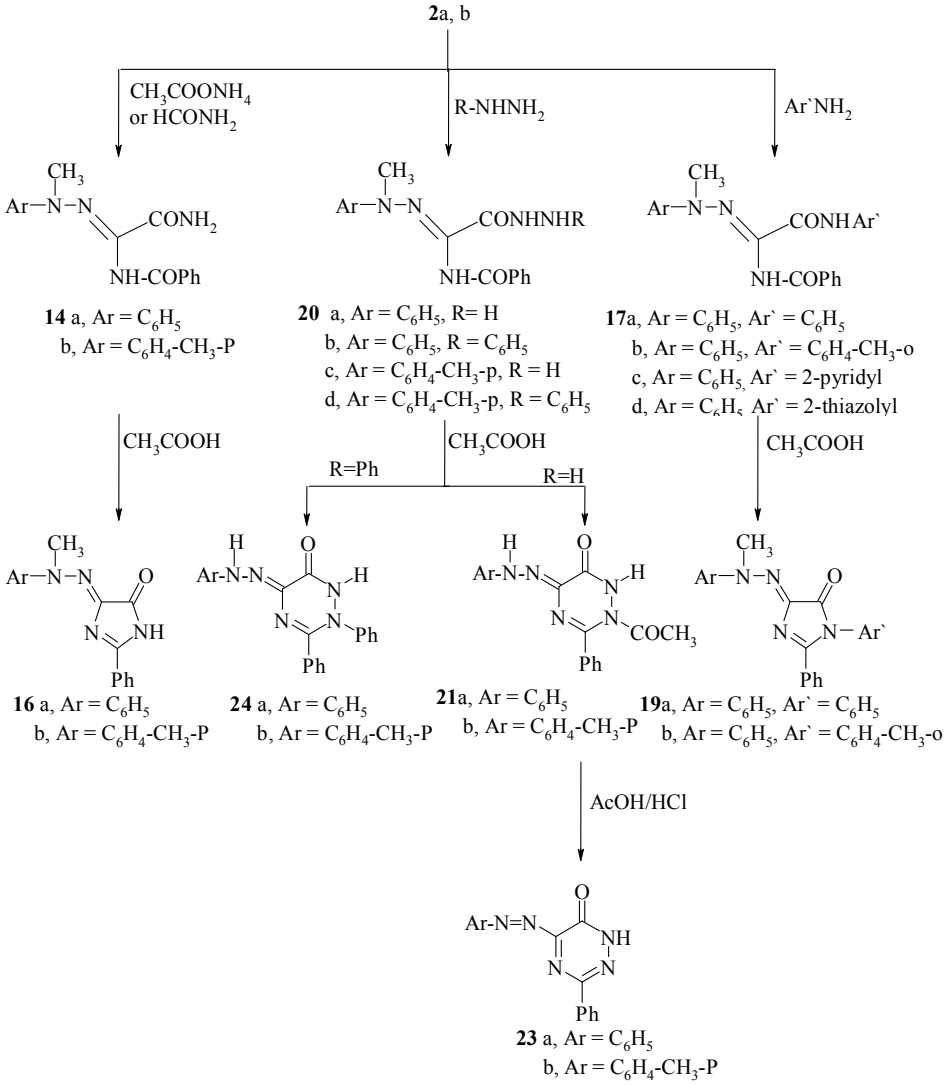
الجزء الرابع:

Synthesis and Some Reactions of 4-(2-alkyl-2-arylhydrazono)-2-Phenyloxazol-5-one Derivatives

تم تحضير سلسلة من مشتقات ٤-(٢-ألكيل-٢-أريل هيدرازونو)-٢-فينيل أوكسازول-٥-أون **2a, b**عند تفاعل الاوكسازول **1a, b** مع يوديد المثيل أو الايثيل. و عند تفاعل **1a** مع بروميد خلات المثيل أو اوميجا بروموأسيتوفينون نتج الترايأزين ٦ و البيردينون ١٠ علي التوالي (Scheme 1). علي النحو الاخر، عند تفاعل **2a, b** مع الامونيا ، الامينات الاروماتية الاولية أو مشتقات الهيدرازين نتجت الاميدات **14a, b** ، **17a-d** ، **20a-d** علي التوالي. حولقة الاميدات **14a, b** و **17a-d** ادي الي تكوين مشتقات الايميدازول **16a, b** و **19a, b** علي التوالي. بينما حولقة الاميدات **20a-d** أدي الي تكوين الترايازين **21a, b** و **24a, b** علي التوالي. عند غليان **21a, b** في حمض الخليك المحتوي علي حمض الهيدروكلوريك تكونت مشتقات الترايازينون **23a, b** علي التوالي (Scheme 2).


2 a, Ar = C6H5, R = CH3
b, Ar = C6H4-pCH3, R = CH3
c, Ar = C6H5, R = CH3-CH2
d, Ar = C6H4-pCH3, R =CH3-CH2
R-X / K2CO3
1 a, Ar = C6H5
b, Ar = C6H4-pCH3
CH2CO2CH3
Br
K2CO3
4
8
6
-CO2
2 PhCOCH2Br / K2CO3
11
- 2HBr
10

Scheme 1



Scheme 2

الجزء الخامس:

يحتوي علي المراجع العلمية المستخدمة فى هذه الدراسة.