تشييد و بعض التفاعلات للمركبات الحلقية غير المتجانسة والمحتوية على نواة الكيومارين"

رسالة مقدمة من

حسين عبد العظيم يونس حسن

بكالوريوس فى العلوم تخصص كيمياء

جامعة الفيوم (2006)

للحصول على

درجة الماجيستير فى الكيمياء

(تخصص كيمياء عضوية)

قسم الكيميـــــاء

كلية العلـــــــــوم

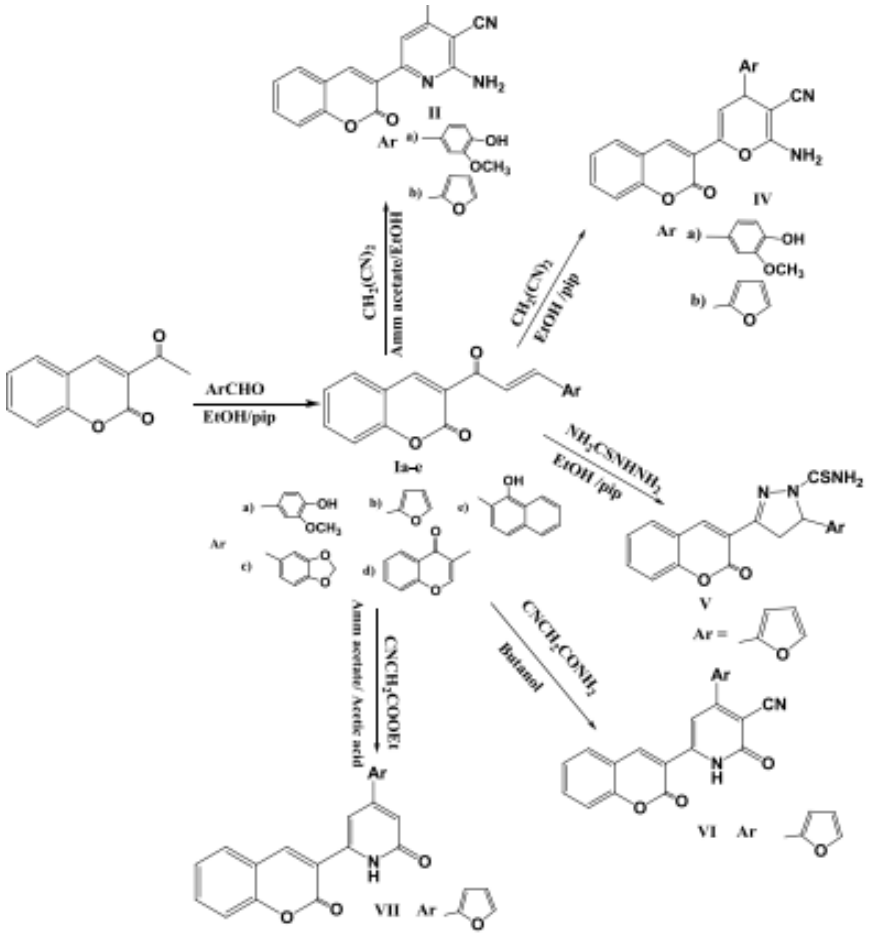
جامعة الفيـــــــــــوم

2011

تشييد وبعض التفاعلات للمركبات الحلقيه غير المتجانسه والمحتويه على نواه الكومارين

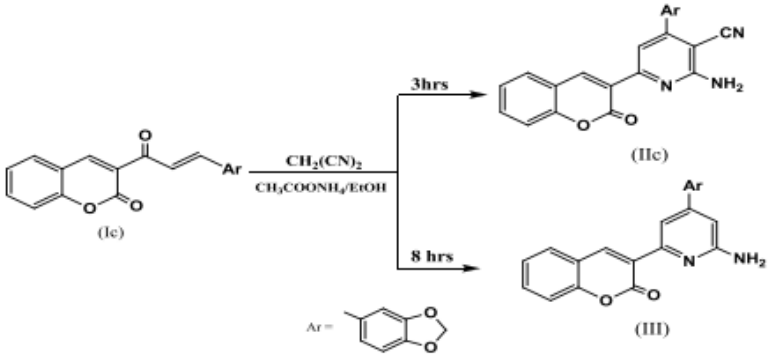
ان الاهتمام بمشتقات الكومارين من الناحيه الكيميائيه وايضا من الناحيه البيولوجيه في ازدياد مستمر ومن المعروف ان لهذه المشتقات فعاليات بيولوجيه كثيره وخاصه كمضادات للبكتريا ، لذلك فان هذه الرساله تتضمن استخدام مشتقات الكومارين كوسيط لتشييد بعض المركبات الحلقيه غير المتجانسه وقد تم اختبار هذه المركبات الجديدة ووجد لبعضها فعاليه ملحوظه كمضادات للبكتريا.

تم تحضير مركب ٣-(٣-اريل اكريلوويل)-2-H-كرومين-٢-اون **Ia-e** عن طريق تفاعل مركب-٣ اسيتايل كيومارين مع الدهيدات مختلفه في وسط قاعدي، وبتفاعل مركب **Ia-b** مع مالونونيتريل في وجود خلات الامونيوم وفي وجود البيريدين ومع الثيوسمي كاربازيد وسيانواسيتاميد ومع سيانو اسيتات الايثيل نتج البيريدين ،البيران ،البيرازول ،٣-سيانوبريدين-٢-اون وبريدين-٢-اون **II, IV, V, VI, VII** *(scheme A)*.



Scheme A

وفي حاله تفاعل المركب **Ic** مع مالونونيتريل في وجود خلات الامونيوم ، اعتمد الناتج المتكون علي مده التفاعل فعندما استمر التفاعل لمده 3 ساعات فقط تكون المركب **IIc** ولكن عندما استمر التفاعل لمدة 8 ساعات تكون المركب **III** *(scheme B)* .

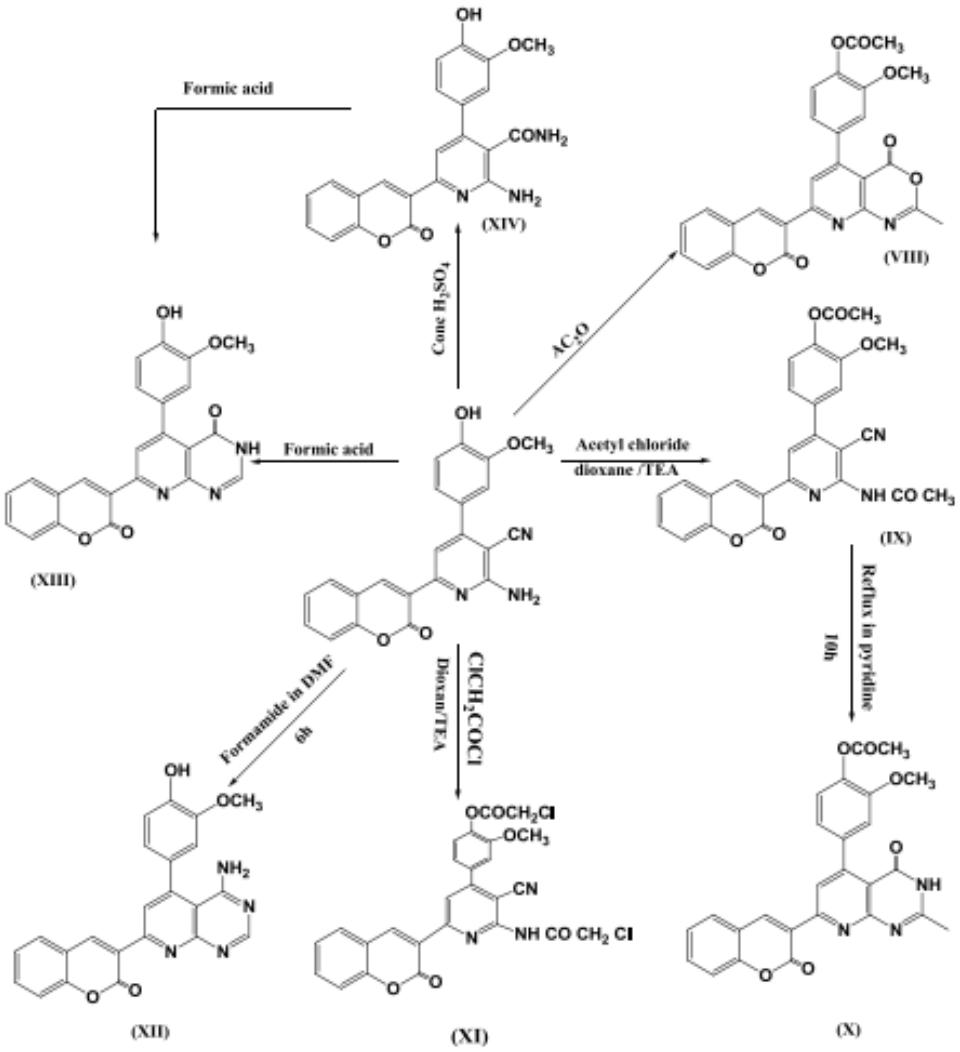


Scheme B

<u>دراسه على مركب 3-(2 -امينو-3-سيانو-4 -(4-هيدروكسى-3-ميثوكسى فينيل)بريد-6-ايل)كومارين IIa.</u>

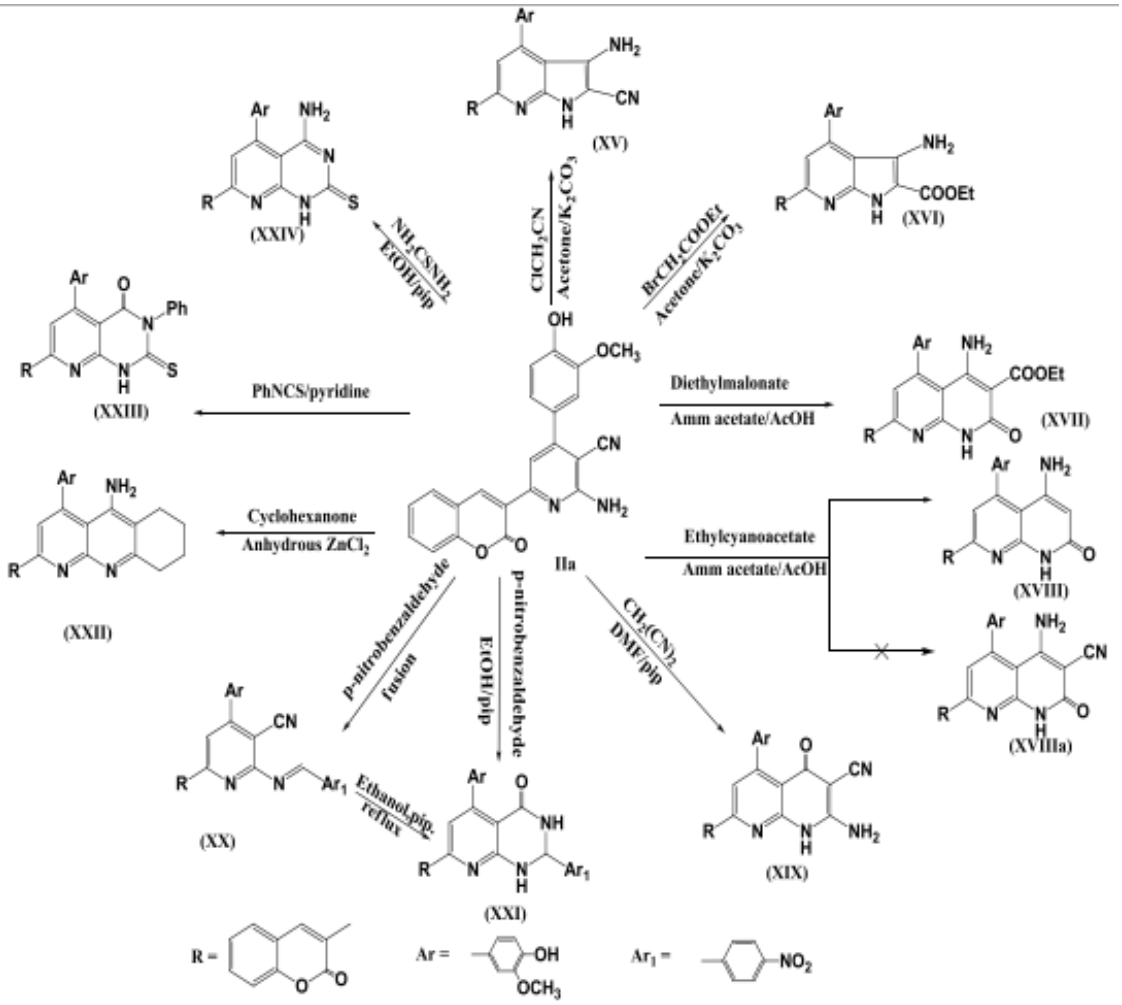
يتفاعل المركب **IIa** مع انهيدريد حمض الخليك ويعطي مشتق بريدو[3,2- د][3,1] اوكسازينون VIII ،ولكن اسله المركب **IIa** باستخدام كلوريد الاسيتايل يعطي المركب **IX** والذي يمكن حولقته الي مشتق 4,3- داى هيدروبريدو [3,2- د]_بريميدين -4-اون_X بغليانه في_البيردين. ايضا يتفاعل المركب **IIa** مع كلورو كلوريد الاسيتايل ليعطي المركب **XI**.

ايضا يتفاعل المركب **IIa** مع الفروماميد وحمض الفروميك ليعطي المركبات **XIII, XII** ولقد امكن تحضير المركب **XIII** بالتحلل المائي لمجموعه السيانيد في المركب **IIa** الى الاميد باستخدام حمض الكبريتيك المركز ثم حولقه الناتج باستخدام حمض الفروميك *(scheme C)* .



Scheme C

وقد تم تحضير مشتقات البيرول**XV** ، **XVI** بألكله المركب **IIa** وباستخدام كلورو اسيتو نيتريل وبرومو خلات الايثايل ، وعندما تفاعل المركب **IIa** مع مركبات الميثلين النشطه مثل مالونات ثنائي الايثيل ، سيانو اسيتات الايثيل، مالونونيتريل اعطي مشتقات البيردين المختلفه XVII, XIX- علي الترتيب.كما تفاعل المركب **IIa** مع بارا نيترو بنزالدهيد في الايثانول في وجود البيبريدين واعطي المركب **XXI** بدلا من **XX** الذى تكون عندما تفاعل المركبين بالانصهار.ويتفاعل المركب **IIa** مع سيكلوهكسانون في وجود كلوريد الزنك الاللامائى اعطي مشتق تاسرين **XXII** ،بينما اعطي مشتقات البيريمدين ثيون **XXIV،XXIII** عند تفاعله مع ايزوثيوسيانات الفينيل والثيويوريا على الترتيب *(scheme D)*.


(XV)
(XXIV)
(XVI)
(XXIII)
(XVII)
(XXII)
(XVIII)
(XVIIIa)
(XX)
(XXI)
(XIX)
IIa
PhNCS/pyridine
Diethylmalonate
Amm acetate/AcOH
Cyclohexanone
Anhydrous ZnCl2
Ethylcyanoacetate
p-nitrobenzaldehyde
fusion
EtOH/pip
DMF/pip
Ethanol,pip.
reflux
R =
Ar =
Ar1 =

Scheme D