

تحضير وتشخيص بعض مشتقات حامض الباربيتيوريك من قواعد شيف

رسالة تقدم بها
محمد هادي سعيد الدوح
إلى مجلس كلية العلوم - جامعة بابل

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

بكالوريوس علوم كيمياء - جامعة صنعاء - ١٩٩٥

أيلول - ٢٠٠٢ م

رجب - ١٤٢٣ هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الرَّحْمَنُ ① عَلَّمَ الْقُرْآنَ ② خَلَقَ الْإِنْسَانَ ③ عَلَّمَهُ الْبَيَانَ ④
الشَّمْسُ وَالْقَمَرُ بِحُسْبَانٍ ⑤ وَالنَّجْمُ وَالشَّجَرُ يَسْجُدَانِ ⑥ وَالسَّمَاءُ
رَفَعَهَا وَوَضَعَ الْمِيزَانَ ⑦ أَلَّا تَطْغَوْا فِي الْمِيزَانِ ⑧ وَأَقِيمُوا الْوَزْنَ
بِالْقِسْطِ وَلَا تُخْسِرُوا الْمِيزَانَ ⑨ وَالْأَرْضُ وَضَعَهَا لِلْأَنْعَامِ ⑩ فِيهَا
فَاكِهَةٌ وَالنَّخْلُ ذَاتُ الْأَكْمَامِ ⑪ وَالْحَبُّ ذُو الْعَصْفِ وَالرَّيْحَانُ ⑫
فَبِأَيِّ آيَاتِ رَبِّكُمَا تُكَذِّبَانِ ⑬

الرحمن الآيات (١-١٣).

إقرار المشرفين على الرسالة

نشهد أن إعداد هذه الرسالة جرى تحت إشرافنا في كلية العلوم - جامعة بابل وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

المشرف الأول

التوقيع:

الاسم: د. علي عبدالصاحب الفتلاوي.

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد.

التاريخ: ٢٩ / ٧ / ٢٠٠٢ م.

المشرف الثاني

التوقيع:

الاسم: د. عبيد حسن الشمري.

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد.

التاريخ: ٢٧ / ٧ / ٢٠٠٢ م.

توصية رئيس القسم:

إشارة إلى التوصية في أعلاه التي قدمها المشرفان أحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها.

التوقيع:

الاسم: علي عبدالصاحب الفتلاوي.

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد.

العنوان: كلية العلوم / جامعة بابل.

التاريخ: ٢٩ / ٧ / ٢٠٠٢ م.

قرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة، نشهد أننا قد أطلعنا على هذه الرسالة وقد ناقشنا الطالب في محتوياتها وفيما له علاقة بها، ونعتقد أنها جديرة بالقبول بتقدير إمتياز لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: أ. د. فهد علي حسين.

المرتبة العلمية: أستاذ / كلية التربية (ابن الهيثم) / جامعة بغداد.

التاريخ: ٢٦ / ٩ / ٢٠٠٢ م.

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. سوسن حارث شوكت.

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد / كلية العلوم

جامعة صدام.

التاريخ: ٢٦ / ٩ / ٢٠٠٢ م.

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. رعد محجوب المصلح.

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد / كلية العلوم

للبنات / جامعة بغداد.

التاريخ: ٢٦ / ٩ / ٢٠٠٢ م.

المشرف الثاني

التوقيع:

الاسم: د. عبيد حسن الشمري.

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد / كلية العلوم

جامعة بغداد.

التاريخ: ٢٦ / ٩ / ٢٠٠٢ م.

المشرف الأول

التوقيع:

الاسم: د. علي عبدالصاحب الفتلاوي.

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد / كلية العلوم

جامعة بابل.

التاريخ: ٢٦ / ٩ / ٢٠٠٢ م.

صدقت الرسالة من مجلس كلية العلوم / جامعة بابل

أ. د. فلاح حسن حسين

عميد كلية العلوم
التاريخ: / / ٢٠٠٢ م.

الإهداء

إلى معلمي الأول .. والدي العزيز

إلى مكاني الدافئ .. والدتي الصابرة

إلى ترابي الطاهر .. اليمن السعيد

إلى أستاذي الفاضل أ. د. علي جمعان الشكيل

إلى درتي ميمونة .. زوجتي الغالية

إلى نور دربي .. حاتم وروان وروتانا

إلى أخواني وأخواتي ..

أهدي لكم عملي المتواضع هذا

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

شكر وتقدير

أحمد الله وأشكره أولاً وأخيراً على كل تيسير وتوفيق منه جل وعلا، ثم أتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ المساعد الدكتور علي عبدالصاحب الفتلاوي رئيس قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة بابل، والأستاذ المساعد الدكتور عبيد حسن الشمري معاون عميد كلية العلوم – جامعة بغداد لإقتراحهما موضوع البحث والإشراف عليه، زيادة على متابعتهما الدقيقة وآرائهما السديدة لإعداد هذه الرسالة بالصورة التي هي عليها الآن.

وأقدم بفائق الشكر إلى أساتذتي في قسم الكيمياء بكلية العلوم جامعة بابل الذين علموني الكثير والنافع، وأشكر رئاسة جامعة بابل وعمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الكيمياء ومنتسبيه لإتاحة الفرصة لي للحصول على شهادة الماجستير في علوم الكيمياء.

كما أتقدم بالشكر الجزيل لرئاسة جامعة حضرموت للعلوم والتكنولوجيا في إتاحة الفرصة لي لمواصلة الدراسات العليا، ويسعدني أن أذكر تقديري لزملائي أعضاء هيئة التدريس في قسمي الهندسة الكيميائية والهندسة البترولية بكلية الهندسة والبترول جامعة حضرموت للعلوم والتكنولوجيا. وأشكر العاملين في المكتبة المركزية بجامعة بابل والمكتبة المركزية في جامعة بغداد والعاملين في مختبر التحاليل المتقدم بقسم الكيمياء كلية العلوم جامعة بغداد ومختبر التحاليل المتقدم بقسم الكيمياء كلية العلوم جامعة صدام لمساعدتهم في إتمام هذه الرسالة. ويشرفني أن أعبر عن تقديري البالغ لعراق الصمود والصبر الذي فتح لي أبواب علمه على الرغم من الحصار الظالم المفروض عليه.

والله ولي التوفيق.

محمد الدوح

الخلاصة

إن العمل المنجز في هذه الرسالة قد تم في جامعة بابل للمدة من تشرين الأول ٢٠٠٠ إلى تشرين الأول ٢٠٠١، وبإشراف الدكتور علي عبدالصاحب الفتلاوي والدكتور عبيد حسن الشمري. وبإستثناء ما هو مشار إليه بمصدر معين، فإن المعلومات الموجودة هي من نتاج الباحث، وإنها لم تقدم لنيل درجة علمية أخرى سابقاً.

يتضمن هذا البحث تحضير وتشخيص ١٥ مشتقاً من مشتقات حامض الباربيتوريك ابتداءً من قواعد شيف *N*-بنزليدين بيريدين أمين (*N*-benzylidene pyridineamines (I)، التي حضرت بالتكاثف في الإيثانول المغلي بين ٢-٣ و ٤-أمينوبيريدين مع الألديهيدات الأروماتية.

حولت قواعد شيف تلك إلى *N*-(α -كلوروبنزيل)-*N*-بيريديل بنزأميدات *N*-(α -chlorobenzyl)-*N*-pyridyl benzamides (II) بمفاعلتها مع كلوريد البنزويل في البنزين الجاف.

فولت مشتقات الكلوروبنزأميد المحضرة مع كربونات الجوانيديين في الإيثانول المطلق، لتعطي *N*-بنزويل-بيريديل أمينوبنزويل جوانيديين (*N*-benzoyl-*N*-pyridyl aminobenzylguanidines (III).

أجري تكاثف ثنائي أثيل مالونات diethyl malonate DEM مع *N*-بنزويل-بيريديل أمينوبنزويل جوانيديين (*N*-benzoyl-*N*-pyridyl aminobenzylguanidines (III) في وسط قاعدي من إيثوكسيد الصوديوم EtONa في الكحول الأثيلي المطلق للحصول على مشتقات حامض ٢-*N*-بنزويل-بيريديل أمينوبنزويل)-أمينوباربيتوريك (*N*-benzoyl-*N*-pyridyl aminobenzyl)-٢-aminobarbituric acids (IV).

ثبتت نقاط انصهار المركبات المحضرة وشخصت بتحليل العناصر (CHN) وبأطياف IR وبأطياف UV-Vis. وبأطياف FTIR وبأطياف الرنين النووي المغناطيسي ¹H-NMR. ومن المحتمل أن تكون لمشتقات هذا الحامض فعالية بيولوجية وأهمية طبية أسوة بمشتقات حامض الباربيتوريك الأخرى.

المحتويات

الصفحة	الموضوع
١	الفصل الأول
١	المقدمة
١	١-١ قواعد شيف
١	١-١-١ الخصائص العامة
١	٢-١-١ طرائق تحضير قواعد شيف
٥	٣-١-١ تفاعلات قواعد شيف
٥	أ. إضافة هاليدات الحوامض
٥	ب. النكاثف
٥	١. مثل كيتونات
٦	٢. مجموعة المثل
٦	ج. اختزال قواعد شيف
٦	١. الاختزال تحت ضغط عالٍ وبوجود عامل مساعد
٧	٢. الاختزال بثنائي أثيل سيلان
٧	د. تكوين مركبات عضوية معدنية
٧	هـ. التفاعل مع كاشف جرينيارد
٨	و. التفاعل مع أكسيد النيتريك NO
٨	ز. تكوين β -أمينو كيتون و β -أمينو إستر
٩	ح. تكوين مركبات حلقة غير متجانسة
٩	١. تكوين حلقة ثلاثية غير متجانسة
١٠	٢. تكوين حلقة رباعية غير متجانسة
١٠	٣. تكوين حلقة خماسية غير متجانسة
١٠	٤. تكوين حلقة سداسية غير متجانسة
١١	٥. تكوين حلقة سباعية غير متجانسة
١٢	٤-١-١ الفعالية البيولوجية لقواعد شيف
١٤	٥-١-١ الكيمياء الفراغية لقواعد شيف
١٥	٢-١ حامض الباربيتيوريك
١٥	١-٢-١ تحضير حامض الباربيتيوريك
٢٠	٢-٢-١ تفاعلات حامض الباربيتيوريك
٢٠	أ. الاختزال
٢٠	١. اختزال المجموعات المتصلة بحامض الباربيتيوريك

الصفحة	الموضوع
٢٠	٢. اختزال حامض الباربيتيوريك
٢١	ب. التفاعل مع ٣-ثنائي مثيل أمينو-٢، ٢-ثنائي أمينو-٢H-الأزيرين
٢٢	ج. التفاعل مع البيريديونات
٢٢	د. تكوين مركبات عضوية معدنية
٢٣	هـ. التفاعل مع <i>N</i> -أوكسيد الكوبولين
٢٤	و. التفاعل مع البنزألديهايدات
٢٥	ز. تكوين حامض اليوريك
٢٦	ح. التفاعل مع ثنائي كبريتيد الكربون
٢٦	ط. تكوين ٢، ٤-ثنائي كلوروبيريدين
٢٧	٣-٢-١ الفعالية البيولوجية لحامض الباربيتيوريك ومشتقاته
٣٠	الهدف من البحث
٣١	الفصل الثاني
٣١	الجزء العملي
٣١	٢-١ الأجهزة التحليلية
٣١	٢-٢ الطريقة العامة لتحضير <i>N</i> -بنزيلدين بيريدين أمين (قواعد شيف)
٣١	<i>N</i> -benzylidene pyridineamines (I) (Schiff bases)
٣٢	٢-٣ الطريقة العامة لتحضير <i>N</i> -(α -كلوروبنزيل)- <i>N</i> -بيريديل بنزأميدات
٣٢	<i>N</i> -(α -chlorobenzyl)- <i>N</i> -pyridyl benzamides (II)
٣٢	٢-٤ تحضير مركبات <i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريديل أمينوبنزيل جوانيدين
٣٢	<i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyridyl aminobenzylguanidines (III)
٣٣	٢-٥ تحضير مشتقات حامض ٢-(<i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريديل أمينوبنزيل)-أمينوباربيتيوريك
٣٣	٢-(<i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyridyl aminobenzyl)-aminobarbituric acid derivatives (IV)
٣٤	الفصل الثالث
٣٤	النتائج والمناقشة
٣٤	٣-١ قواعد شيف المحضرة من الأمينوبيريدين Schiff Bases
٤٨	٣-٢ مركبات <i>N</i> -(α -كلوروبنزيل)- <i>N</i> -بيريديل بنزأميدات
٤٨	<i>N</i> -(α -chlorobenzyl)- <i>N</i> -pyridyl benzamides (II)
٦٠	٣-٣ مركبات <i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريديل أمينوبنزيل جوانيدين
٦٠	<i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyridyl aminobenzylguanidines (III)
٧٤	٣-٤ مشتقات حامض ٢-(<i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريديل أمينوبنزيل)-أمينوباربيتيوريك
٧٤	٢-(<i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyridyl aminobenzyl)-aminobarbituric acids (IV)
٩٣	المراجع

قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
٣٤	<i>N</i> -بنزليدين بيريدين أمين (I) <i>N</i> -benzylidene pyridineamines المحضرة من الأمينوبيريدين ومجاميعها المعوضة.	١-٣
٣٧	الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر لـ <i>N</i> -بنزليدين بيريدين-٢-أمين <i>N</i> -benzylidene pyridine-٢-amines.	٢-٣
٣٨	الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر لـ <i>N</i> -بنزليدين بيريدين-٣-أمين <i>N</i> -benzylidene pyridine-٣-amines.	٣-٣
٣٩	الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر لـ <i>N</i> -بنزليدين بيريدين-٤-أمين <i>N</i> -benzylidene pyridine-٤-amines.	٤-٣
٤٠	حزم امتصاص IR لـ <i>N</i> -بنزليدين بيريدين-٢-أمين <i>N</i> -benzylidene pyridine-٢-amines.	٥-٣
٤١	حزم امتصاص IR لـ <i>N</i> -بنزليدين بيريدين-٣-أمين <i>N</i> -benzylidene pyridine-٣-amines.	٦-٣
٤٢	حزم امتصاص IR لـ <i>N</i> -بنزليدين بيريدين-٤-أمين <i>N</i> -benzylidene pyridine-٤-amines.	٧-٣
٤٧	قمة امتصاص UV-Vis لـ <i>N</i> -بنزليدين بيريدين أمين <i>N</i> -benzylidene pyridineamines (I).	٨-٣
٤٧	حزم امتصاص FTIR لـ <i>N</i> -بنزليدين بيريدين-٤-أمين <i>N</i> -benzylidene pyridine-٤-amine (Ik).	٩-٣
٥٠	الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر لـ <i>N</i> -(α -كلوروبنزيل)- <i>N</i> -بيريدي-٢-يل بنزأميدات <i>N</i> -(α -chlorobenzyl)- <i>N</i> -pyrid-٢-yl benzamides.	١٠-٣
٥١	الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر لـ <i>N</i> -(α -كلوروبنزيل)- <i>N</i> -بيريدي-٣-يل بنزأميدات <i>N</i> -(α -chlorobenzyl)- <i>N</i> -pyrid-٣-yl benzamides.	١١-٣

الجدول		
١٢-٣	الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر لـ $N-(\alpha\text{-كلوروبنزيل})\text{-}N\text{-بيريد-٤-يل بنزأميدات } N-(\alpha\text{-chlorobenzyl})\text{-}N\text{-pyrid-٤-yl benzamides}$.	٥٢
١٣-٣	حزم امتصاص IR لـ $N-(\alpha\text{-كلوروبنزيل})\text{-}N\text{-بيريد-٢-يل بنزأميدات } N-(\alpha\text{-chlorobenzyl})\text{-}N\text{-pyrid-٢-yl benzamides}$.	٥٣
١٤-٣	حزم امتصاص IR لـ $N-(\alpha\text{-كلوروبنزيل})\text{-}N\text{-بيريد-٣-يل بنزأميدات } N-(\alpha\text{-chlorobenzyl})\text{-}N\text{-pyrid-٣-yl benzamides}$.	٥٤
١٥-٣	حزم امتصاص IR لـ $N-(\alpha\text{-كلوروبنزيل})\text{-}N\text{-بيريد-٤-يل بنزأميدات } N-(\alpha\text{-chlorobenzyl})\text{-}N\text{-pyrid-٤-yl benzamides}$.	٥٥
١٦-٣	قمم امتصاص UV-Vis لـ $N-(\alpha\text{-كلوروبنزيل})\text{-}N\text{-بيريديل بنزأميدات } N-(\alpha\text{-chlorobenzyl})\text{-}N\text{-pyridyl benzamides (II)}$.	٥٩
١٧-٣	حزم امتصاص FTIR لـ $N-(\alpha\text{-كلورو-٤-ثنائي مثيل أمينوبنزيل})\text{-}N\text{-بيريد-٣-يل بنزأميد } N-(\alpha\text{-chloro-٤-dimethylaminobenzyl})\text{-}N\text{-pyridin-٣-yl benzamide (IIj)}$.	٥٩
١٨-٣	الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر لـ $N\text{-بنزويل-}N\text{-بيريد-٢-يل أمينوبنزيل جوانيديين } N\text{-benzoyl-}N\text{-pyrid-٢-yl aminobenzylguanidines}$.	٦٢
١٩-٣	الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر لـ $N\text{-بنزويل-}N\text{-بيريد-٣-يل أمينوبنزيل جوانيديين } N\text{-benzoyl-}N\text{-pyrid-٣-yl aminobenzylguanidines}$.	٦٣
٢٠-٣	الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر لـ $N\text{-بنزويل-}N\text{-بيريد-٤-يل أمينوبنزيل جوانيديين } N\text{-benzoyl-}N\text{-pyrid-٤-yl aminobenzylguanidines}$.	٦٤
٢١-٣	حزم امتصاص IR لـ $N\text{-بنزويل-}N\text{-بيريد-٢-يل أمينوبنزيل جوانيديين } N\text{-benzoyl-}N\text{-pyrid-٢-yl aminobenzylguanidines}$.	٦٥
٢٢-٣	حزم امتصاص IR لـ $N\text{-بنزويل-}N\text{-بيريد-٣-يل أمينوبنزيل جوانيديين } N\text{-benzoyl-}N\text{-pyrid-٣-yl aminobenzylguanidines}$.	٦٦
٢٣-٣	حزم امتصاص IR لـ $N\text{-بنزويل-}N\text{-بيريد-٤-يل أمينوبنزيل جوانيديين } N\text{-benzoyl-}N\text{-pyrid-٤-yl aminobenzylguanidines}$.	٦٧
رقم	عنوان الجدول	الصفحة

		الجدول
٧٢	قَم امتصاص UV-Vis لـ <i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريديل أمينوبنزيل جوانيديين <i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyridyl aminobenzylguanidines (III)	٢٤-٣
٧٣	حزم امتصاص FTIR لـ <i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٢-يل أمينوبروموبنزيل جوانيديين <i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyrid-٢-yl (IIIc) و (IIId) aminobromobenzylguanidines	٢٥-٣
٧٧	الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر لحوامض ٢- <i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٢-يل أمينوبنزيل)-أمينوباربيتوريك-٢- <i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyrid-٢-yl aminobenzyl)-aminobarbituric acids	٢٦-٣
٧٨	الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر لحوامض ٢- <i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٣-يل أمينوبنزيل)-أمينوباربيتوريك-٢- <i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyrid-٣-yl aminobenzyl)-aminobarbituric acids	٢٧-٣
٧٩	الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر لحوامض ٢- <i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٤-يل أمينوبنزيل)-أمينوباربيتوريك-٢- <i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyrid-٤-yl aminobenzyl)-aminobarbituric acids	٢٨-٣
٨٠	قَم امتصاص UV-Vis لحوامض ٢- <i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريديل أمينوبنزيل)-أمينوباربيتوريك-٢- <i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyridyl aminobenzyl)-aminobarbituric acids (IV)	٢٩-٣
٨١	حزم امتصاص FTIR لحوامض ٢- <i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٢-يل أمينوبنزيل)-أمينوباربيتوريك-٢- <i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyrid-٢-yl aminobenzyl)-aminobarbituric acids	٣٠-٣
٨٢	حزم امتصاص FTIR لحوامض ٢- <i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٣-يل أمينوبنزيل)-أمينوباربيتوريك-٢- <i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyrid-٢-yl aminobenzyl)-aminobarbituric acids	٣١-٣
٨٣	حزم امتصاص FTIR لحوامض ٢- <i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٤-يل أمينوبنزيل)-أمينوباربيتوريك-٢- <i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyrid-٢-yl aminobenzyl)-aminobarbituric acids	٣٢-٣
٨٩	الإزاحات الكيميائية في ¹ HNMR لحوامض ٢- <i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريديل أمينوبروموبنزيل)-أمينوباربيتوريك (IVc) و (IVh) و (IVi)- <i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyridyl aminobromobenzyl)-aminobarbituric acids	٣٣-٣

قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
٤٣	<i>N</i> -benzylidene pyridine-٢-amine (Ia). طيف IR لـ <i>N</i> -بنزليدين بيريدين-٢-أمين	١-٣
٤٤	<i>N</i> -(٤-ثنائي مثيل أمينوبنزليدين) بيريدين-٢-أمين (Ie). dimethylaminobenzylidene) pyridine-٢-amine (Ie). طيف IR لـ <i>N</i> -(٤-ثنائي مثيل أمينوبنزليدين) بيريدين-٢-أمين (Ie).	٢-٣
٤٥	<i>N</i> -(٤-ثنائي مثيل أمينوبنزليدين) بيريدين-٣-أمين (Ij). dimethylaminobenzylidene) pyridine-٣-amine (Ij). طيف IR لـ <i>N</i> -(٤-ثنائي مثيل أمينوبنزليدين) بيريدين-٣-أمين (Ij).	٣-٣
٤٦	<i>N</i> -(٤-ثنائي مثيل أمينوبنزليدين) بيريدين-٤-أمين (Io). dimethylaminobenzylidene) pyridine-٤-amine (Io). طيف IR لـ <i>N</i> -(٤-ثنائي مثيل أمينوبنزليدين) بيريدين-٤-أمين (Io).	٤-٣
٥٦	<i>N</i> -(α -كلورو-٣-بروموبنزيل)- <i>N</i> -بيريد-٢-يل بنزأميد (IIc). chloro-٣-bromobenzyl)- <i>N</i> -pyridin-٢-yl benzamide (IIc). طيف FTIR لـ <i>N</i> -(α -كلورو-٤-ثنائي مثيل أمينوبنزيل)- <i>N</i> -بيريد-٣-يل بنزأميد	٥-٣
٥٧	<i>N</i> -(α -كلورو-٣-بروموبنزيل)- <i>N</i> -بيريد-٢-يل بنزأميد (IIj). chloro-٣-bromobenzyl)- <i>N</i> -pyridin-٢-yl benzamide (IIj). طيف IR لـ <i>N</i> -(α -كلورو-٣-بروموبنزيل)- <i>N</i> -بيريد-٢-يل بنزأميد (IIj).	٦-٣
٥٨	<i>N</i> -(α -كلورو-٣-بروموبنزيل)- <i>N</i> -بيريد-٤-يل بنزأميد (IIm). chloro-٣-bromobenzyl)- <i>N</i> -pyridin-٤-yl benzamide (IIm). طيف FTIR لـ <i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٢-يل أمينو-٣-بروموبنزيل جوانيديين	٨-٣
٦٨	<i>N</i> -(٤-ثنائي مثيل أمينوبنزيل) جوانيديين (IIIc). benzoyl- <i>N</i> -pyrid-٢-yl amino-٣-bromobenzylguanidine (IIIc). طيف FTIR لـ <i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٢-يل أمينو-٤-بروموبنزيل جوانيديين	٩-٣
٦٩	<i>N</i> -(٤-ثنائي مثيل أمينوبنزيل) جوانيديين (IIId). benzoyl- <i>N</i> -pyrid-٢-yl amino-٤-bromobenzylguanidine (IIId). طيف IR لـ <i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٣-يل أمينو-٣-بروموبنزيل جوانيديين	١٠-٣
٧٠	<i>N</i> -(٤-ثنائي مثيل أمينوبنزيل) جوانيديين (IIIe). pyrid-٣-yl aminobenzylguanidine (IIIe). طيف IR لـ <i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٣-يل أمينو-٣-بروموبنزيل جوانيديين	١١-٣
٧١	<i>N</i> -(٤-ثنائي مثيل أمينوبنزيل) جوانيديين (IIIh). benzoyl- <i>N</i> -pyrid-٣-yl amino-٣-bromobenzyl guanidine (IIIh). طيف FTIR لحمض ٢-(<i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٢-يل أمينو-٣-بروموبنزيل)- أمينوباربيتوريك (N-benzoyl- <i>N</i> -pyrid-٢-yl amino-٣-bromobenzyl)- aminobarbituric acid (IVc).	١٢-٣
٨٤	aminobarbituric acid (IVc).	١٣

رقم الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
١٣-٣	طيف FTIR لحامض ٢-(<i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٣-يل أمينوبنزيل)-أمينوباربيتوريك (<i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyrid-٣-yl aminobenzyl)-aminobarbituric acid (IVf)	٨٥
١٤-٣	طيف FTIR لحامض ٢-(<i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٣-يل أمينو-٣-بروموبنزيل)-أمينوباربيتوريك (<i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyrid-٣-yl amino-٣-bromobenzyl)-aminobarbituric acid (IVh)	٨٦
١٥-٣	طيف FTIR لحامض ٢-(<i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٣-يل أمينو-٤-بروموبنزيل)-أمينوباربيتوريك (<i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyrid-٣-yl amino-٤-bromobenzyl)-aminobarbituric acid (IVi)	٨٧
١٦-٣	طيف FTIR لحامض ٢-(<i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٤-يل أمينو-٤-بروموبنزيل)-أمينوباربيتوريك (<i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyrid-٤-yl amino-٤-bromobenzyl)-aminobarbituric acid (IVn)	٨٨
١٧-٣	طيف ¹ HNMR لحامض ٢-(<i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٢-يل أمينو-٣-بروموبنزيل)-أمينوباربيتوريك (<i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyrid-٢-yl amino-٣-bromobenzyl)-aminobarbituric acid (IVc)	٩٠
١٨-٣	طيف ¹ HNMR لحامض ٢-(<i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٣-يل أمينو-٣-بروموبنزيل)-أمينوباربيتوريك (<i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyrid-٣-yl amino-٣-bromobenzyl)-aminobarbituric acid (IVh)	٩١
١٩-٣	طيف ¹ HNMR لحامض ٢-(<i>N</i> -بنزويل- <i>N</i> -بيريد-٣-يل أمينو-٤-بروموبنزيل)-أمينوباربيتوريك (<i>N</i> -benzoyl- <i>N</i> -pyrid-٣-yl amino-٤-bromobenzyl)-aminobarbituric acid (IVi)	٩٢

قائمة الرموز والمصطلحات

الرمز أو المصطلح	التوضيح
Bz	بنزين Benzene.
Py	بيريدين Pyridine.
Δ	حرارة Heat.
THF	رباعي هيدروفيوران Tetrahydrofuran.
R.T.	درجة حرارة الغرفة Room Temperature.

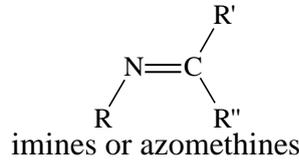
الفصل الأول

المقدمة Introduction

١-١ قواعد شيف Schiff Bases:

١-١-١ الخصائص العامة General Properties:

عرفت قواعد شيف قديماً، عندما حضر العالم الألماني شيف Schiff عدداً منها بتكاثف الأمينات الأولية الأليفاتية والأروماتية وبعض الأحماض الأمينية مع الألديهيدات والكي-tonات الأليفاتية والأروماتية^(١)، وتعتمد تسمية تلك القواعد على طبيعة المجاميع R', R و R'' المرتبطة بمجموعة الأزوميثين^(٢).

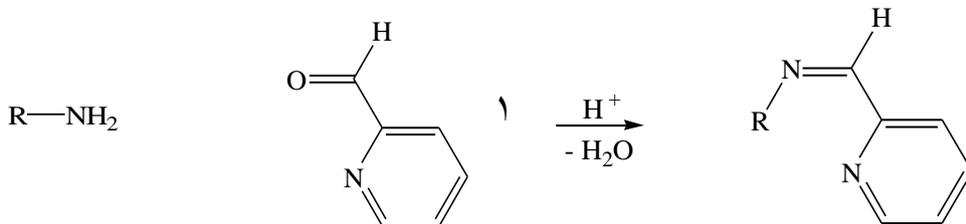


وقد أطلقت على قواعد شيف عدة تسميات منها: الألديمينات aldimines المشتقة من الألديهيدات، والأنيلات anils المشتقة من الأنيلين، والبنزانيلات benzanils المشتقة من الأنيلين والألديهيدات الأروماتية، والأزوميثينات azomethines، والإيمينات imines، والكي-تيمينات ketimies المشتقة من الكي-tonات^(٣).

قواعد شيف الأروماتية مواد صلبة وذات استقرار حراري عالٍ، أما تلك المحضرة من أمينات أليفاتية فهي في الغالب سوائل، كما أن القواعد المحضرة من الأمونيا غير مستقرة، وتتفاعل بعضها مع بعض مكونة بوليمرات مختلفة^(٤). وهي قليلة الذوبان في الماء بصورة عامة، وتزداد قابلية ذوبانها بإرتباط تلك القواعد بالسكريات^(٥).

٢-١-١ طرق تحضير قواعد شيف Preparation of Schiff:

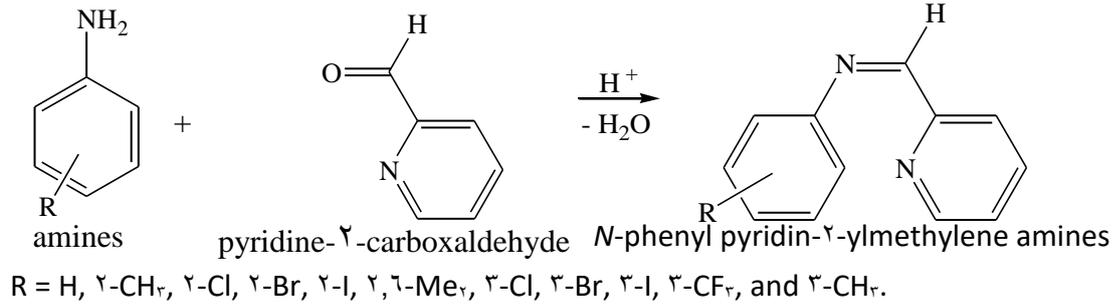
أ. تتفاعل الأمونيا والأمينات الأولية الأليفاتية والأروماتية والأحماض الأمينية مع الألديهيدات والكي-tonات لتعطي الإيمينات^(٦)، وتزداد سرعة التفاعل بوجود قليل من عامل مساعد^(٦-١)، كحامض الخليك الثلجي أو حامض الهيدروكلوريك، كما في تفاعل البيريدين ألديهيد والأمينات الأولية الأليفاتية^(٧):



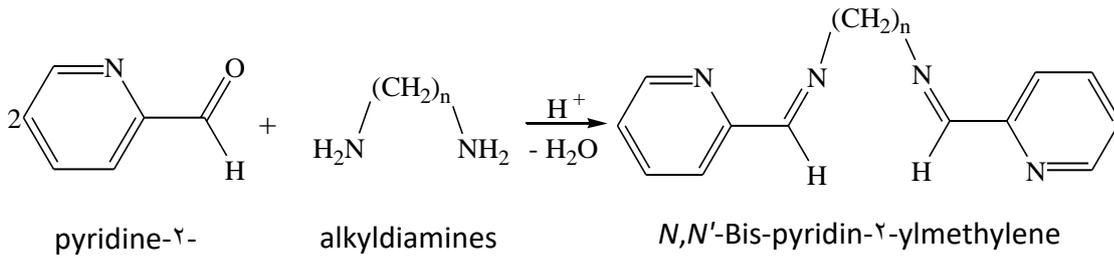
+

amines pyridine-2-carboxaldehyde N-alkyl pyridin-2-ylmethylene amines
 R = CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃.

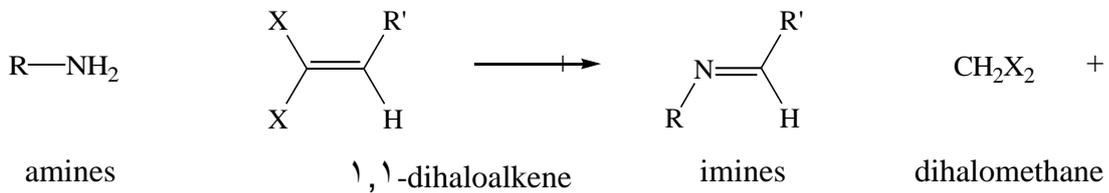
أو الأمينات الأروماتية^(٨):



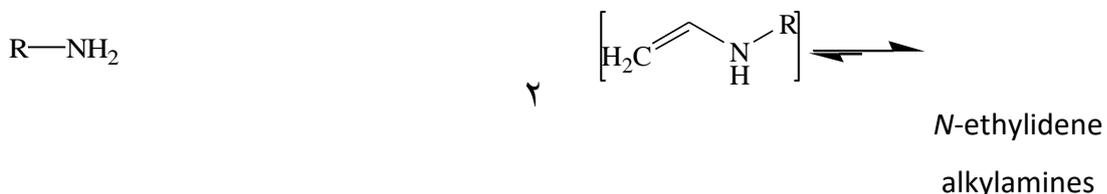
أو مع المركبات ثنائية الأمين^(٨):

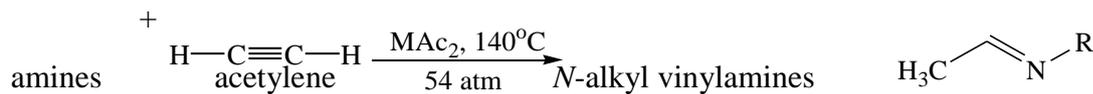


ب. حضرت قواعد شيف بإزاحة الأمينات الأولية للهالوجين في الألكينات ثنائية الهاليد التوأمية^(٩):



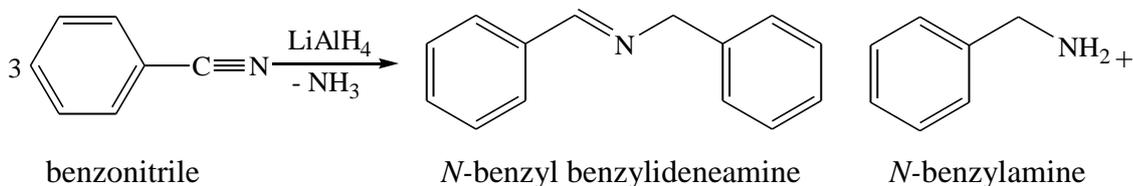
ج. إضافة الأسيتيلينات إلى الأمينات الأولية تعطي قواعد شيف بوجود خلاصات الخارصين والكاديوم كعامل مساعد في ٤٠م وتحت ضغط ٥٤ جو^(١٠):



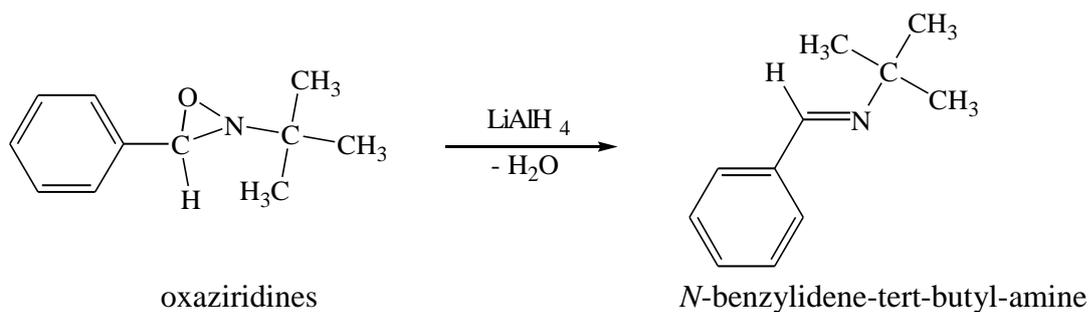


M = Zn, Cd.

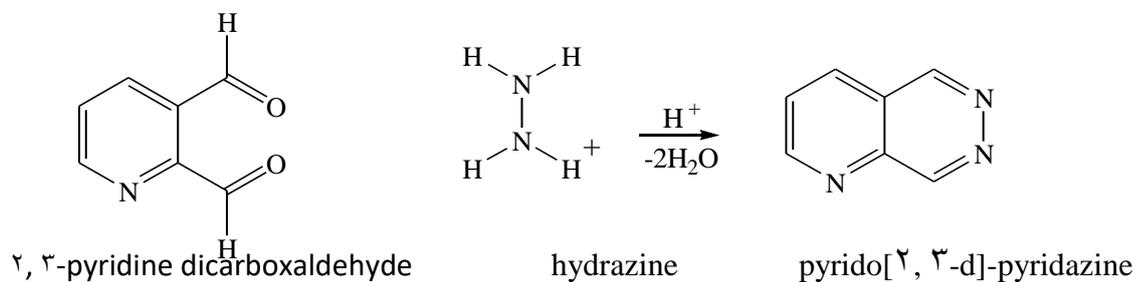
د. حضرت قواعد شيف باختزال النيتريلات بهيدريد الليثيوم والألومونيوم lithium aluminum hydride LiAlH_4 وبمنتوج جيد^(١١):



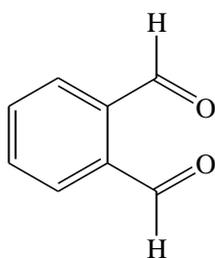
أو باختزال الأوكسازيريديئات LiAlH_4 لتعطي الإيمينات المقابلة بمنتوج جيد^(١٢):

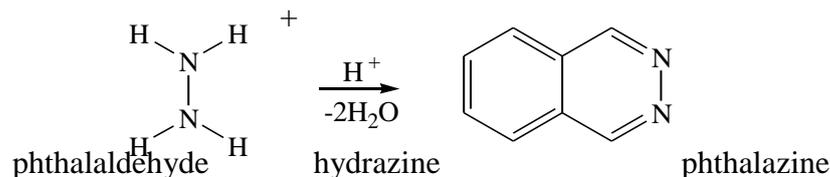


ه. إن تفاعل ٢، ٣-بيريدين ثنائي كربوكسألديهايد ٢، ٣-pyridine dicarboxaldehyde مع الهيدرازين hydrazine مصحوباً بلفظ جزئتي ماء، أعطى مركبات حلقة غير متجانسة لها مجموعتا أزوميثين^(١٣):

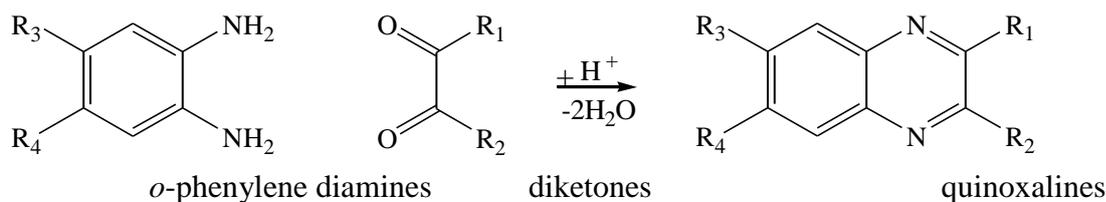


وتفاعل الفثال ألديهايد phthalaldehyde مع الهيدرازين أعطى مركبات حلقة غير متجانسة لها مجموعتا أزوميثين^(١٤):





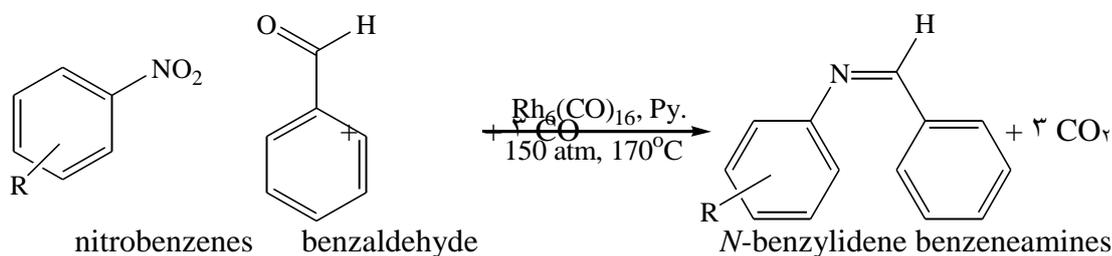
و. كما أعطت بعض قواعد شيف المحضرة من أورثوفنيلين ثنائي الأمين مع ثنائي الكيتونات مركبات حلقيّة غير متجانسة^(١٥):



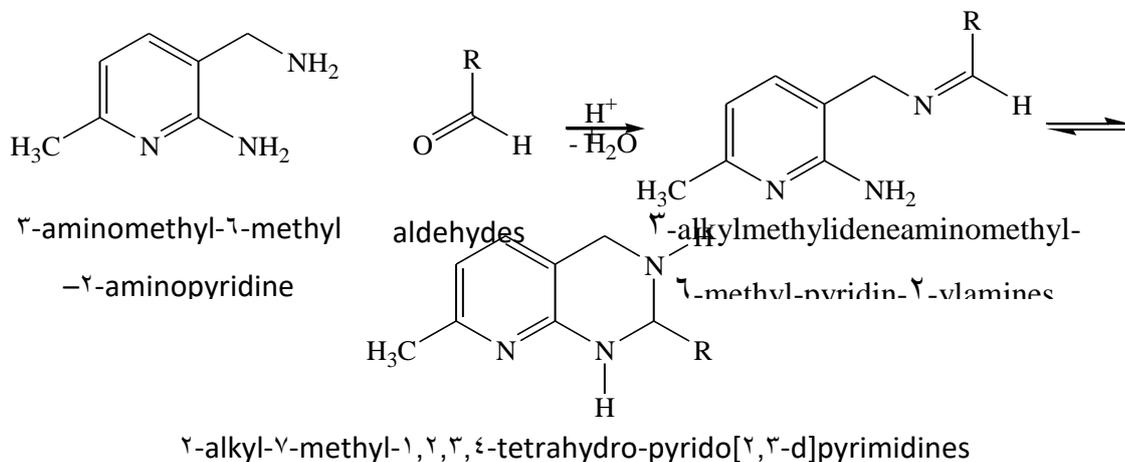
$$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H.$$

$$R_1 = CH_3, C_6H_5. \quad R_2 = H, CH_3, C_6H_5. \quad R_3 = H, CH_3. \quad R_4 = CH_3, NO_2.$$

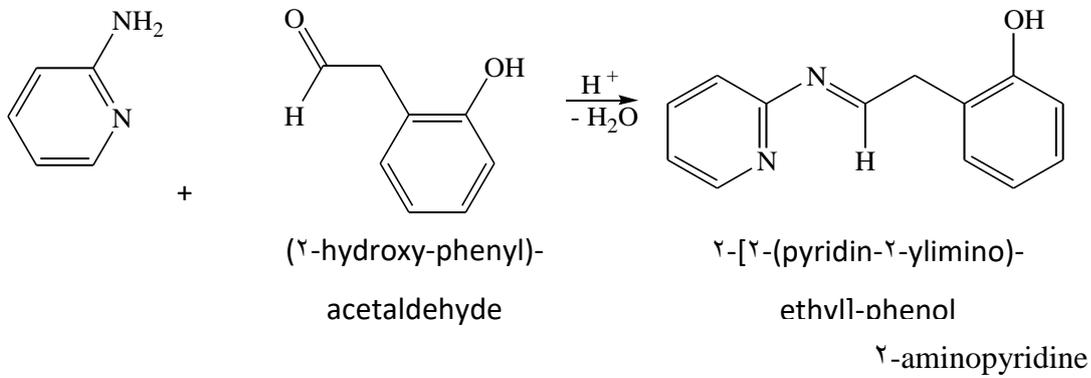
ز. تتفاعل النيتروأرينات مع الألديهيدات الأروماتية بوجود أول أكسيد الكربون وعامل مساعد مثل $Rh_6(CO)_{16}$ في البيريدين كمذيب، وضغط ودرجة حرارة عاليين لتكوين قواعد شيف، ويتميز هذا التفاعل بعدم تكوين ماء^(١٦):



ح. حضرت أعداد من قواعد شيف من تفاعل أمينوبيريدين أو ثنائي أمينوبيريدين مع عدد من الألديهيدات بمنتوج جيد^(١٧):



$$R = 2\text{-Py}, 3\text{-Py}, 4\text{-Py}, C_6H_5, 4\text{-NO}_2\text{-C}_6H_4, 4\text{-Cl-CONH-C}_6H_4, 4\text{-Cl-C}_6H_4 \text{ and } \text{5-nitroimidazole}$$

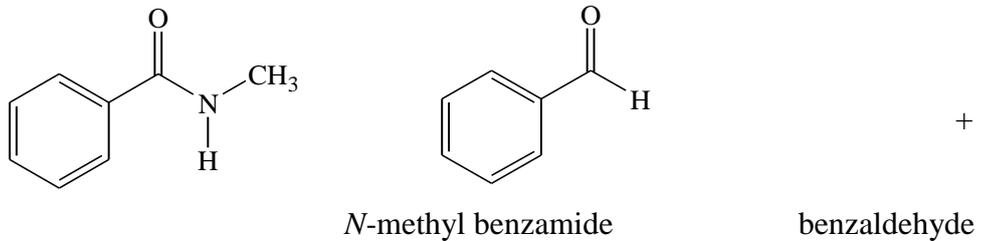
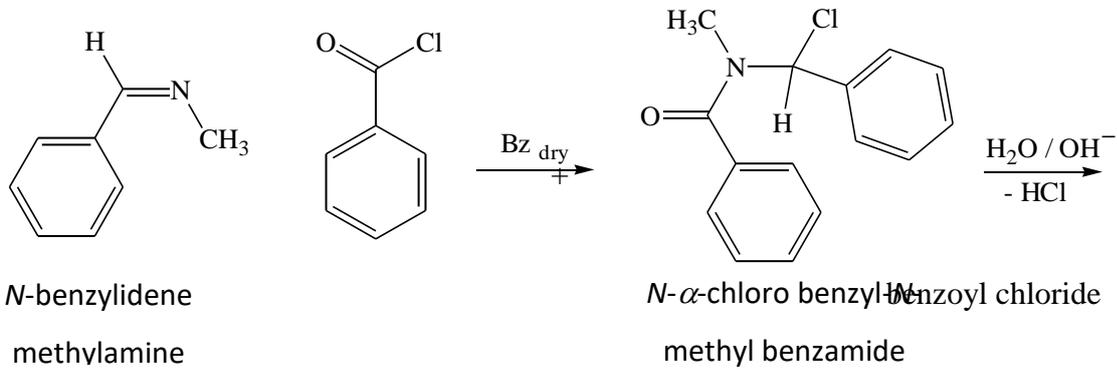


3-1-1 Reactions of Schiff Bases تفاعلات قواعد شيف

أ. الإضافة هاليدات الحوامض:

تتكاثف قواعد شيف سريعاً مع هاليدات الحوامض لتعطي الأميدات الثالثة، التي

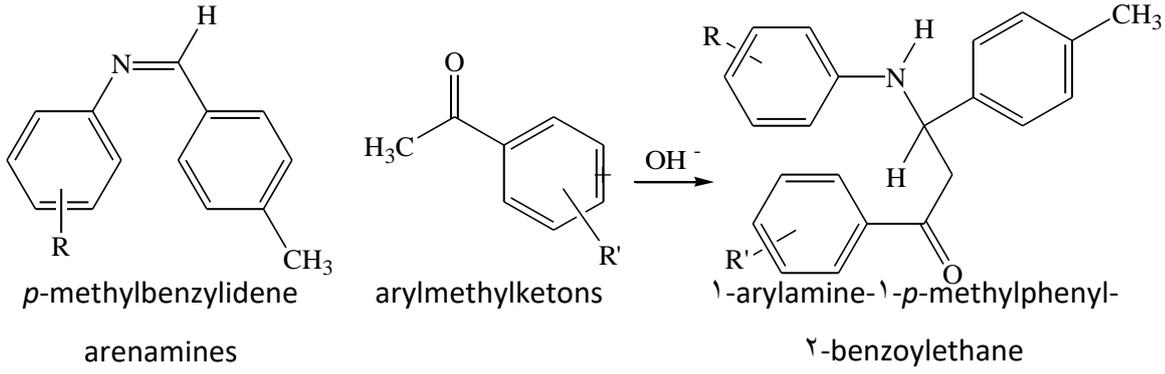
تتحلل مائياً لتعطي الألددهايدات ومشتقات الأميدات الثانوية⁽¹⁸⁾:



ب. التكاثف:

أ. مثل كيتونات:

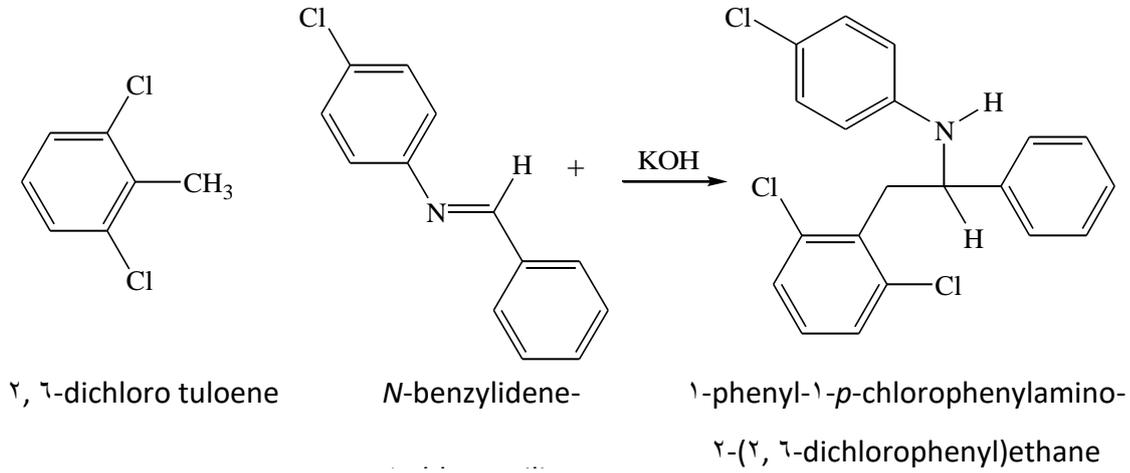
تتكاثف قواعد شيف بسهولة مع مثيل كيتونات في وسط قاعدي^(١٩):



٢. مجموعة المثيل:

تتكاثف قواعد شيف بسهولة في وسط قاعدي مع ٢، ٦-ثنائي كلورو تولوين ٢، ٦-

dichlorotoluene^(٢٠):

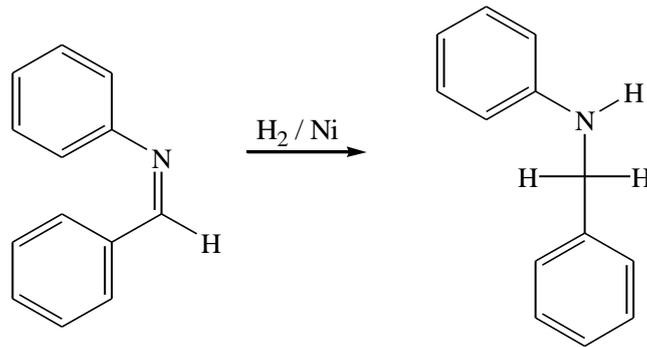


ج. اختزال قواعد شيف:

١. الاختزال تحت ضغط عالٍ بوجود عامل مساعد:

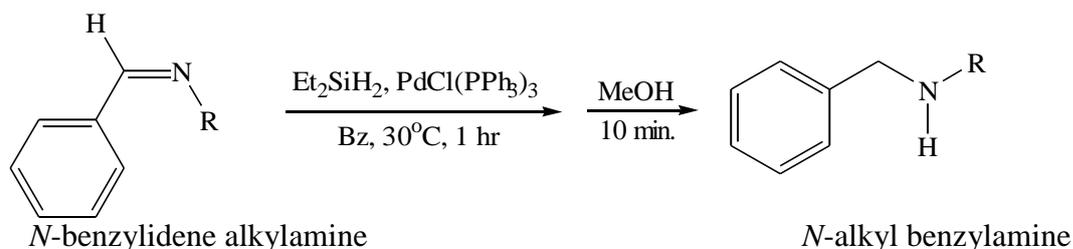
تختزل قواعد شيف تحت ضغط عالٍ وبوجود عامل مساعد لتعطي الأمينات الثانوية

المقابلة^(٢٠):



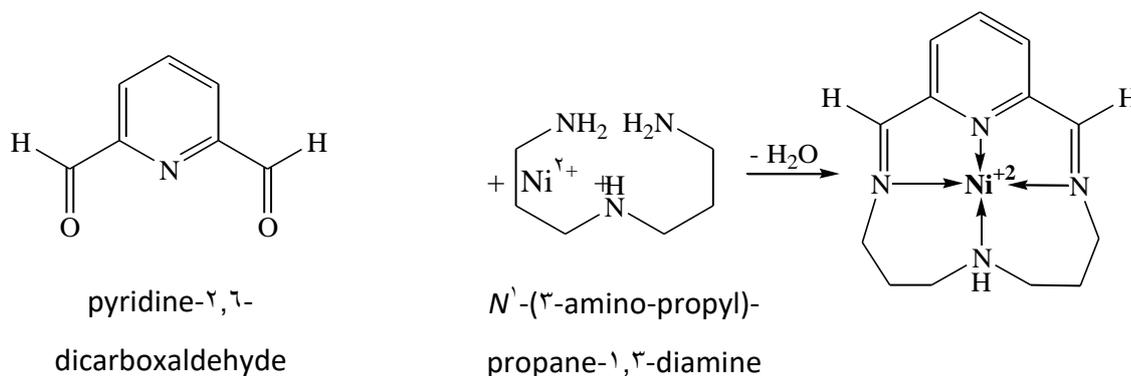
٢. الاختزال بثنائي أثيل سيلان:

تختزل قواعد شيف أيضاً بثنائي أثيل سيلان Et_2SiH_2 diethyl silane بوجود كلوريد الباديوم PdCl_2 متبوعاً بتحلل الناتج بالميثانول لتعطي الأمينات المقابلة، وتسمى هذه العملية بالهيدروسيلنة $(^{22})$ hydrosilation:



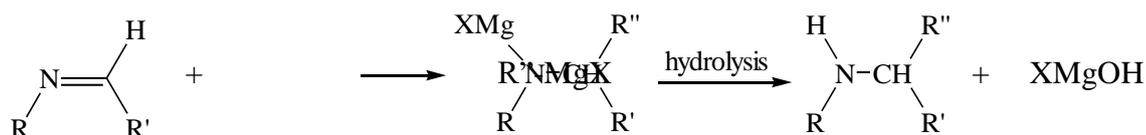
د. تكوين مركبات عضوية معدنية:

تكون قواعد شيف معقدات complexes متعددة التعاضد مع أيونات العناصر الانتقالية، مثل أيون النيكل Ni^{+2} رباعي التعاضد $(^{23})$:



ه. التفاعل مع كاشف جرينيارد:

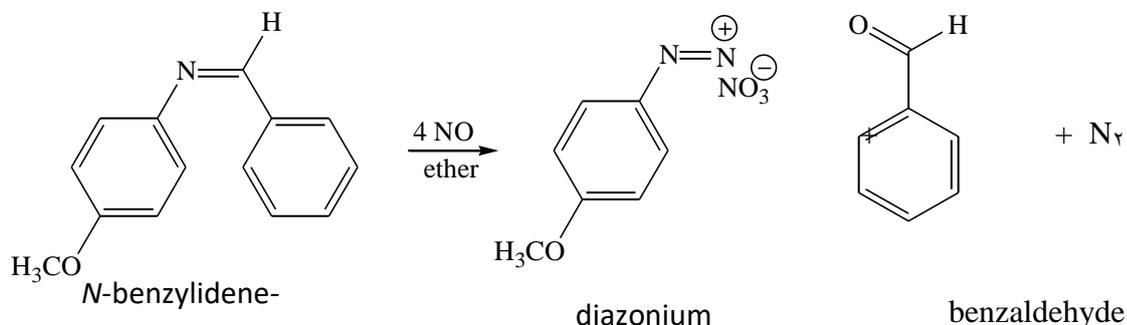
تتكون الأمينات الثانوية من قواعد شيف بتفاعلها مع كاشف جرينيارد Grignard reagent، ثم تحلل النواتج مائياً $(^{24})$:



و. التفاعل مع أكسيد النيتريك NO:

تتفاعل قواعد شيف مباشرة مع أكسيد النيتريك NO nitric oxide في الإيثر

كمذيب لتكون بلورات ملونة وبمنتوج جيد من نترات الدايزونيوم diazonium nitrate^(٢٥):



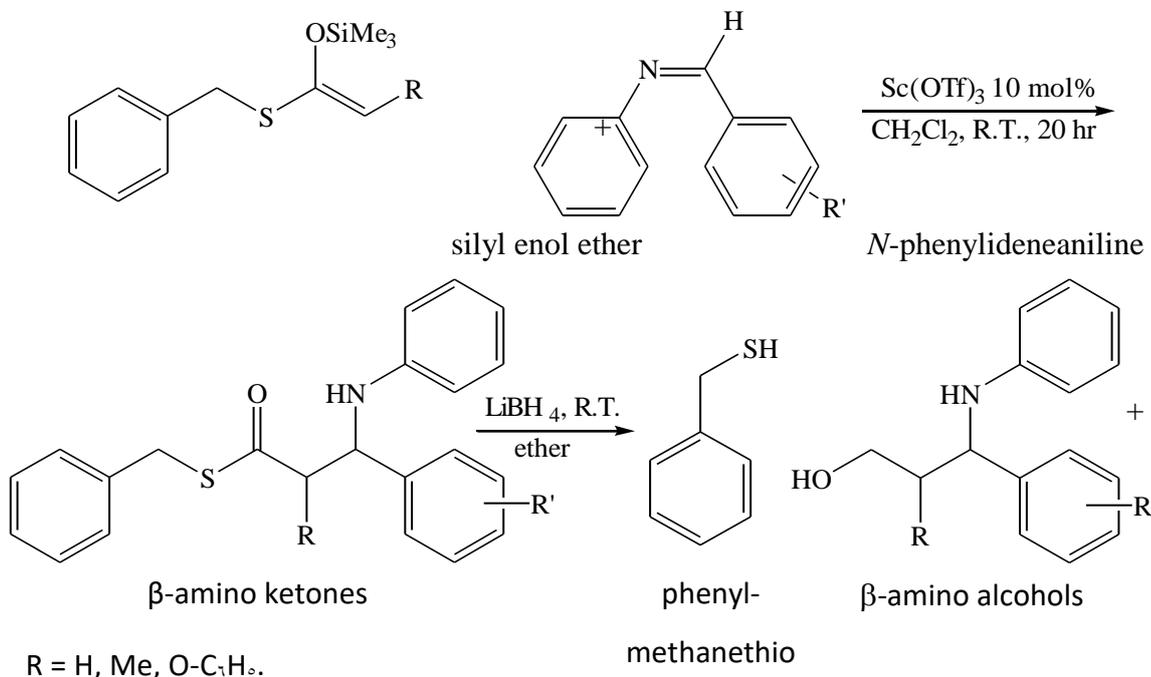
ز. تكوين β-أمينو كيتون و β-أمينو إستر:

تتفاعل إيثرات سيليل الإينول مع قواعد شيف بوجود حامض لويس، مثل ثلاثي

تريفلات السكندنيوم scandium triflate Sc(OTf)₃ أو ثلاثي تريفلات الهافينيوم Hf(OTf)₃

hafnium triflate، لتعطي β-أمينو كيتون و β-أمينو إستر، التي تختزل بدورها إلى الكحولات

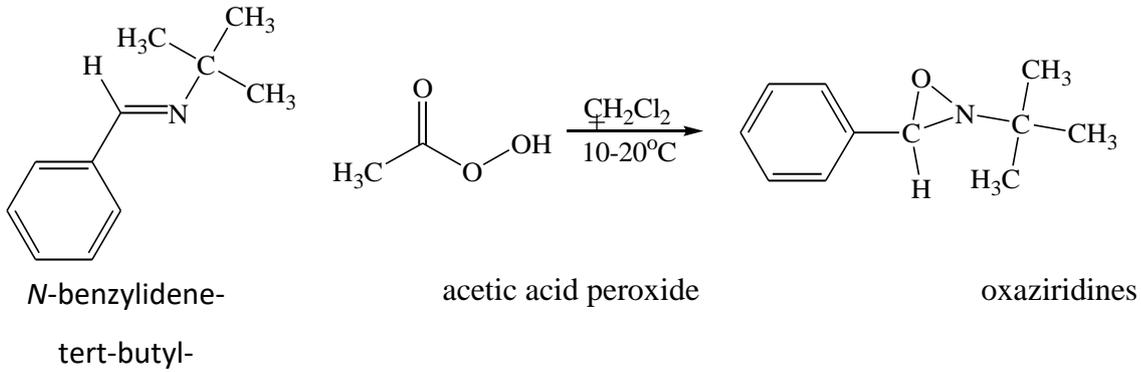
الأمينية المقابلة بواسطة بوروهيدريد الليثيوم، lithium borohydride LiBH₄^(٢٦):



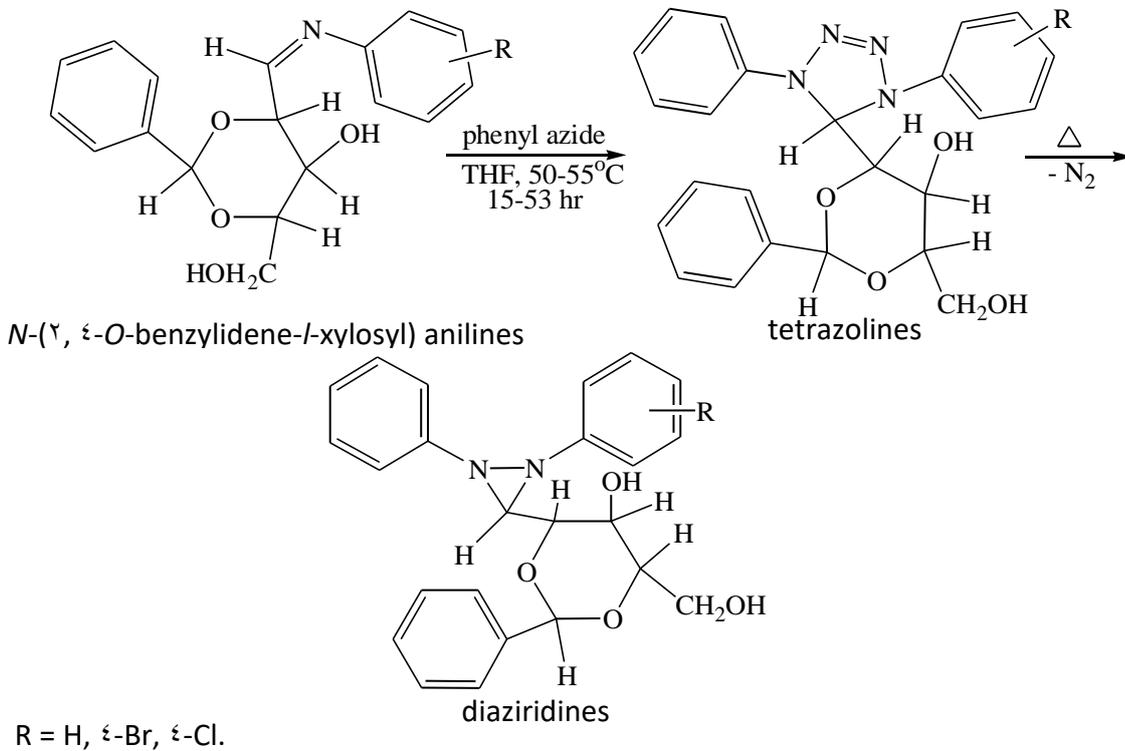
ح. تكوين مركبات حلقية غير متجانسة:

١. تكوين حلقة ثلاثية غير متجانسة:

أكسدة الإيمينات بالحوامض البيروأوكسوية العضوية في ثنائي كلوروميثان CH_2Cl_2 كذيب تعطي الأوكسازيريدينات oxaziridines بمنتوج جيد^(١٢):

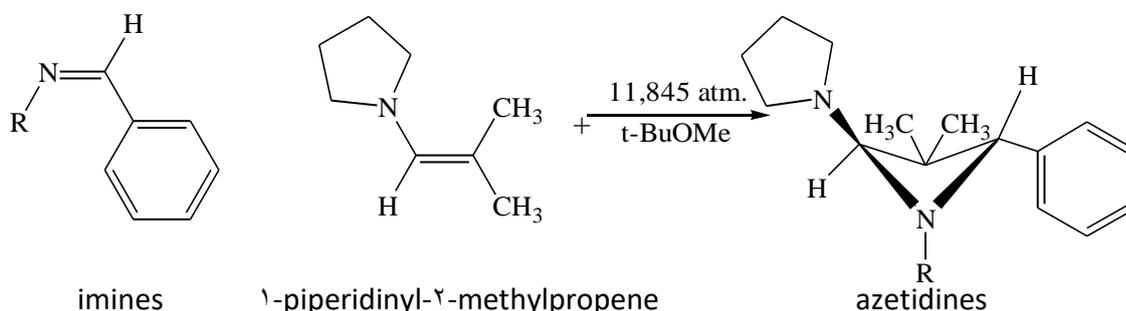


كما حصل Al-Aboodi^(٢٧) على حلقة ثلاثية غير متجانسة بطريقة غير مباشرة، وذلك بفقد جزيئة نيتروجين من التجزء الحراري للنترازولينات tetrazolines المحضرة مسبقاً من قواعد شيف، كما أن النترازولينات يمكن تحليلها ضوئياً^(٢٨):



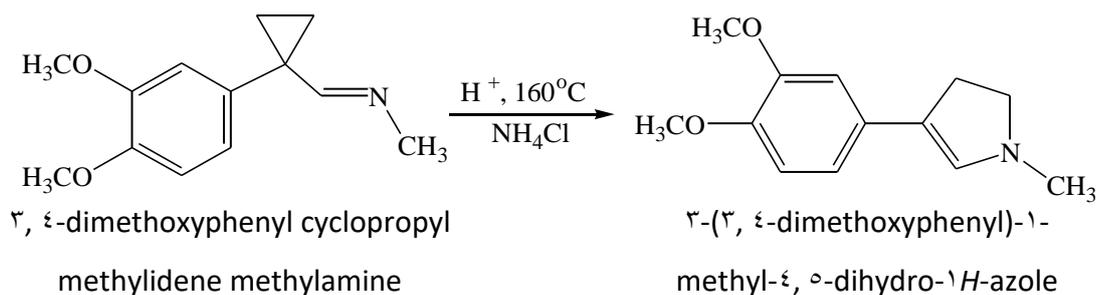
٢. تكوين حلقة رباعية غير متجانسة:

تمتاز قواعد شيف بتفاعل الإضافة [٢+٢] مع الإينامينات الغنية بالإلكترونات، تحت ضغط عالٍ لتعطي معوضات الإزيتيدينات azetidines المعوضة^(٢٩):

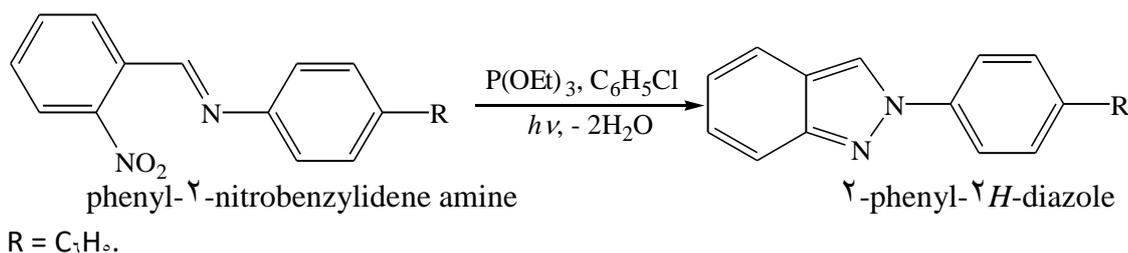


٣. تكوين حلقة خماسية غير متجانسة:

تعاني مشتقات السيكلو بروبييل مثيليدين مثيل أمين إعادة ترتيب بوجود كلوريد الأمونيوم NH_4Cl لتكوين حلقة خماسية^(٣٠):

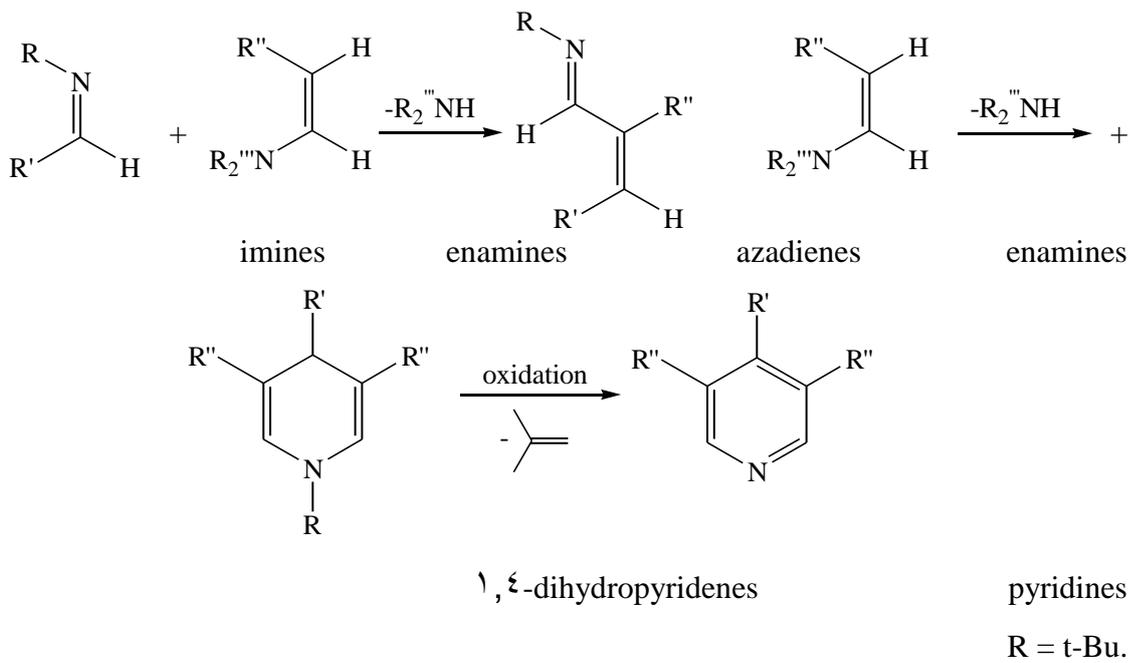


كما تعاني قواعد شيف المحتوية على مجموعة أورثو نيترو تفاعلاً ضمناً تحت ظروف خاصة بوجود ثلاثي أثيل فوسفيت triethyl phosphite في مدة قصيرة، لتكوين حلقة خماسية^(٣١):



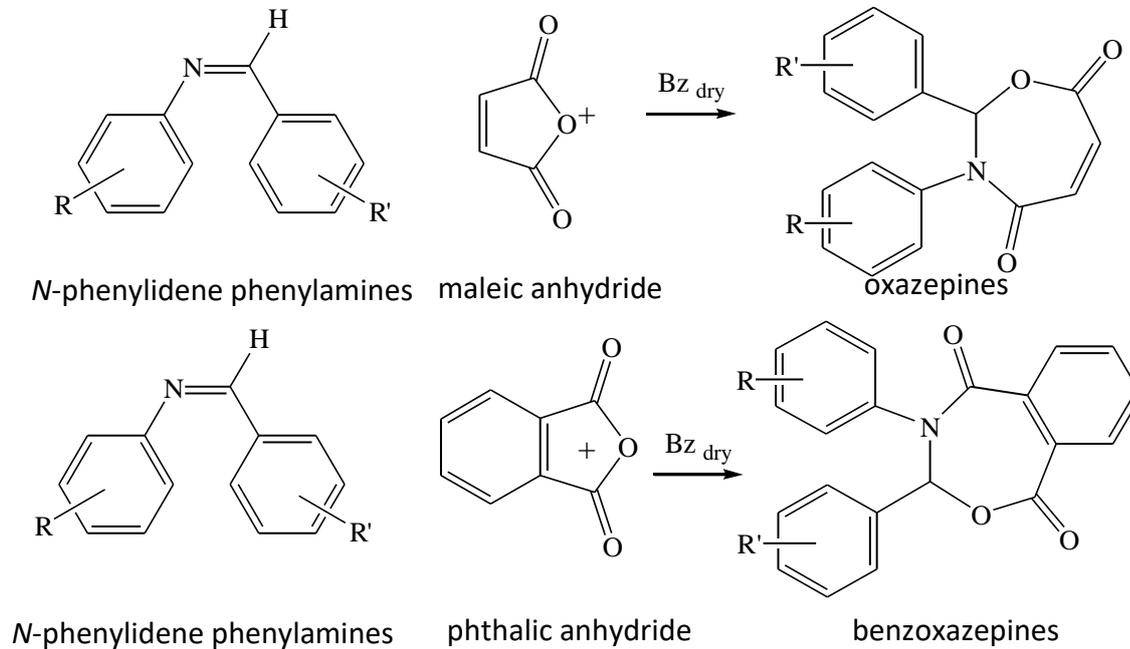
٤. تكوين حلقة سداسية غير متجانسة:

تعاني قواعد شيف تفاعل إضافة [٢+٢] مع الإينامينات لتعطي الأزاديينات azadienes، التي تعاني تفاعل إضافة [٤+٢] لتعطي مشتقات البيريدين بعد أكسدة المركب الوسيط ١، ٤-ثنائي هيدروبيريدين^(٣٢):



٥. تكوين حلقة سباعية غير متجانسة:

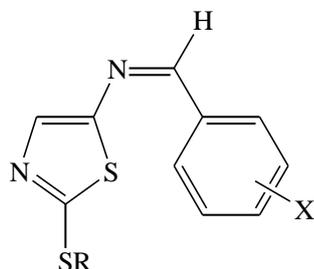
تتفاعل قواعد شيف مع أنهيدريد الماليك maleic anhydride وأنهيديد الفثاليك phthalic anhydride لتعطي الأوكسازيبينات oxazepines والبنزأوكسازيبينات benzoxazepines على التوالي^(٣٣):



٤-١-١ الفعالية البيولوجية لقواعد شيف

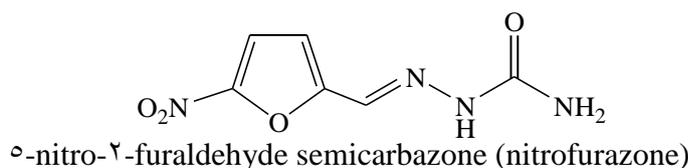
Biological Activity of Schiff Bases:

تعد قواعد شيف من المركبات المهمة بيولوجياً لاحتوائها على مجموعة الأزوميثين، كما أنها تعد من المضادات الفطرية والبكتيرية الفعالة^(٣٤):

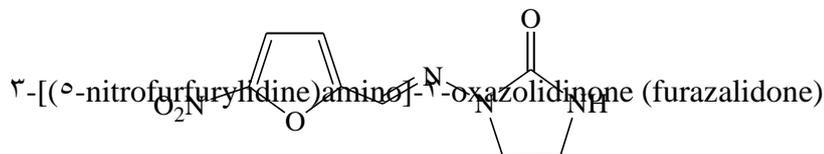


X = H, ٢, ٤-Cl.

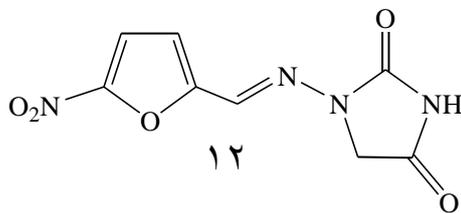
استخدم ٥-نيترو-٢-فيورألدهيد سيميكرزون ٥-nitro-٢-furaldehyde semicarbazone أو النيتروفيورازون nitrofurazone كمضاد جيد للبكتيريا، بينما فشل استخدامه ضد الفطريات^(٣٥):



واستخدم ٣-[[٥-نيتروفيوريليدين(أمينو-٢-أوكسازوليدينون-٥)]-٣] furazolidone)amino]-٢-oxazolidinone أو الفيورازوليدينون nitrofurfurylidene)amino]-٢-oxazolidinone لمعالجة الإسهال البكتيري الحاد bacterial diarrhea، والالتهاب المعوي enteritis^(٣٥):



كما استخدم ٣-[[٥-نيتروفيوريليدين(أمينو-هيدانتوين-٥)]-٣] nitrofurantoin)amino]hydantoin أو النيتروفيوراننتين nitrofurantoin لمعالجة تلوث المسالك البولية urinary tract^(٣٥)، وكمضاد للبكتيريا^(٣٦):



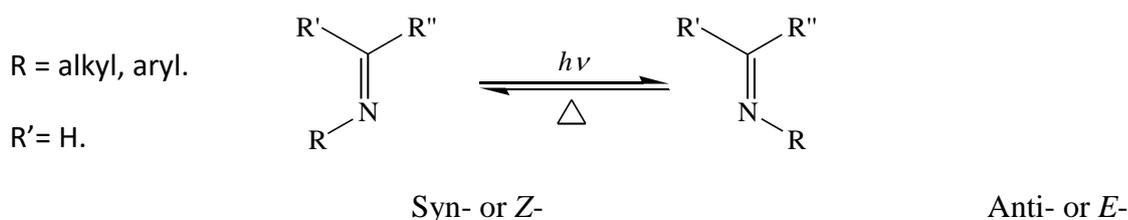
R = H, OCH₃, OCH₂CH₃, OCH₂CH₂CH₃, O(CH₂)₂CH₃ and O(CH₂)₄CH₃.

٥-١-١ الكيمياء الفراغية لقواعد شيف

Stereochemistry of Schiff Bases:

يوجد لقواعد شيف شبهان هندسيان^(٢,٣٩)، بسبب التوزيع الفراغي حول الأصرة مزدوجة للأزوميثين، فإذا كانت المجموعة المعوضة على ذرة كربون الأصرة المزدوجة C=N ذات الأسبقية الأعلى على نفس جانب المجموعة المعوضة على ذرة النيتروجين كان الشبه -Syn، وإذا كانت على الجانب المعاكس لها كان الشبه -Anti، ويعتمد استقرار أحدهما بالنسبة للآخر على المجاميع المرتبطة مع كل من ذرتي الكربون والنيتروجين^(٤٠)، ويمكن تحويل أي من الشبهين إلى الآخر حرارياً وضوئياً^(٤١).

وقد استبدلت التسمية القديمة للأشبه الهندسية تلك من -Syn إلى Z [من الكلمة الألمانية zusammen وتعني على الجانب نفسه من الأصرة المزدوجة]، ومن -Anti إلى E [من الكلمة الألمانية entgegen وتعني على جانبيين متعاكسين]^(٤٢):

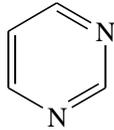


٢-١ حامض الباربيتيوريك Barbituric Acid:

١-٢-١ تحضير حامض الباربيتيوريك

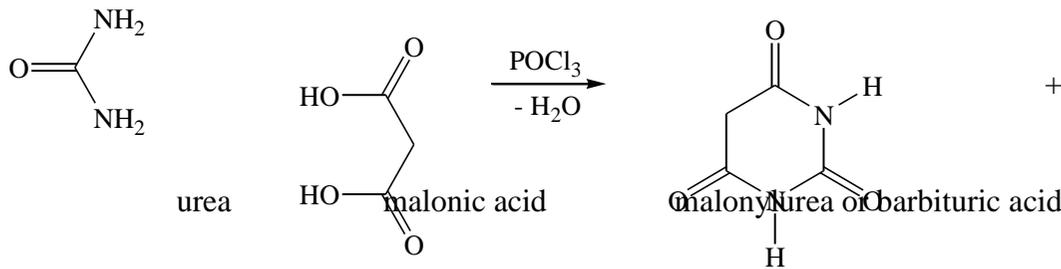
Preparation of Barbituric Acid:

يعد حامض الباربيتيوريك أحد مشتقات البيرييميدين pyrimidine^(٤٣):



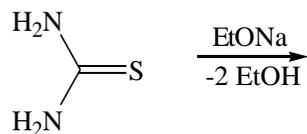
pyrimidine

وقد حضر حامض الباربيتيوريك أول مرة العالم الصيدلي الألماني أدولف فون بايير Adolf Von Baeyer في عام ١٨٦٢ بتفاعل اليوريا urea مع حامض المالونيك malonic acid بوجود أوكسي كلوريد الفوسفور POCl₃ phosphorus oxychloride، وأطلقت على الحامض تسمية مالونيل اليوريا malonylurea^(٤٤):



وقد استخدمت الثايويوريا thiourea في تحضير مشتقات حامض الباربيتيوريك أول مرة عام ١٩٠٤ بدلاً من اليوريا^(٤٥):

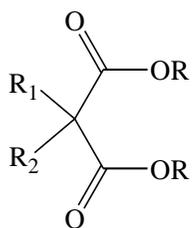




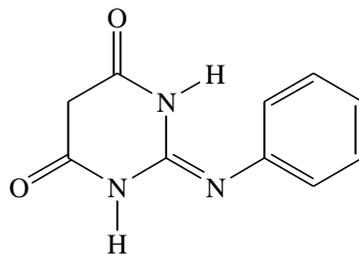
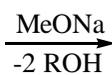
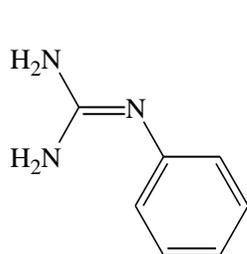
+

dialkyl diethyl ester thiourea ٥,٥-dialkyl-٢-thiobarbituric acids

وفي العام نفسه أيضاً، أمكن استخدام مشتقات الجوانيديين guanidines في تحضير مشتقات حامض الباربيتوريك بدلاً من اليوريا^(٤٦):



dialkyl malonic acid ester



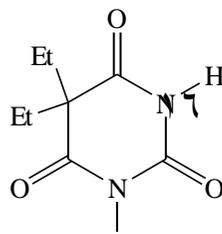
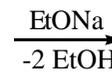
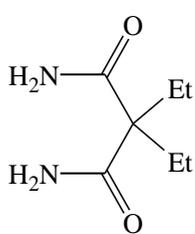
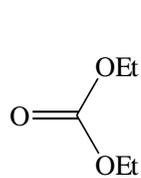
٥,٥-dialkyl-٢-aryliminobarbituric acids

+

arylguanidine

وفي عام ١٩٠٥، حضرت مشتقات جديدة لحامض للباربيتوريك من تفاعل مشتقات حامض الكربونيك مع ثنائي أثيل ثنائي أميد المالونيك

:^(٤٧)diethylmalonyldiamide

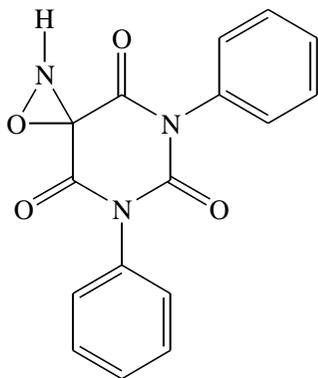


+

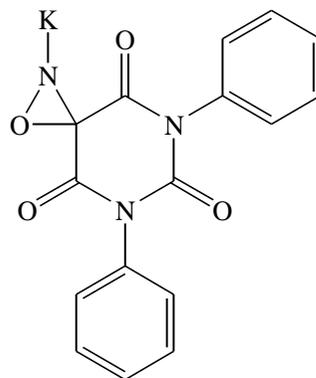
diethylmalonyldiamide

o, o-diethyl barbituric acid

كما تم تحضير الكثير من المشتقات في المواقع ١ و ٣ و ٥ منه، ففي عام ١٩٠٧، استطاع Whiteley^(٤٨) تحضير بعض مشتقات حامض الباربيتيوريك ودراسة ألوان أملاحها، فحامض ٥-أيزونيتروزو-١، ٣-ثنائي فينيل باربيتيوريك ٥-isonitroso-١, ٣-diphenyl barbituric acid عديم اللون، وملح البوتاسيوم للحامض بنفسجي اللون:

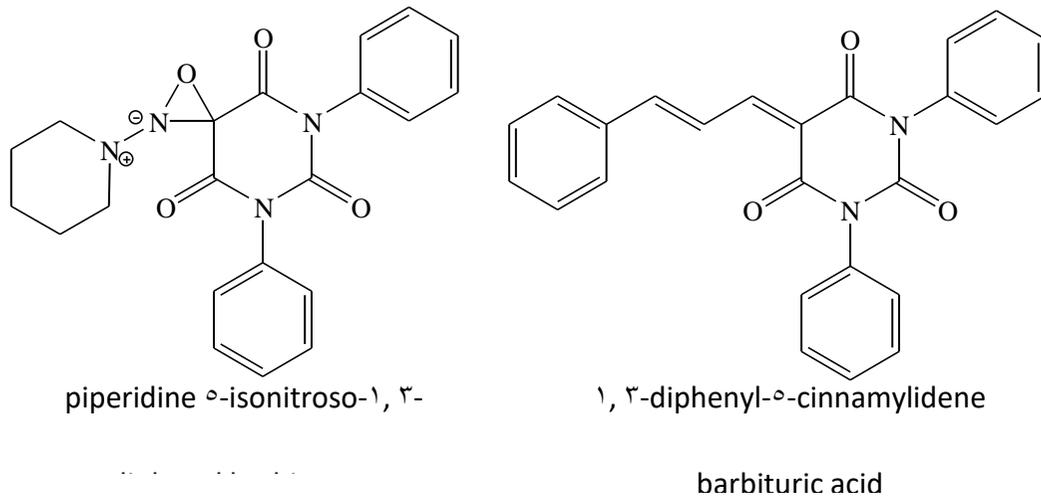


٥-isonitroso-١, ٣-diphenyl
barbituric acid



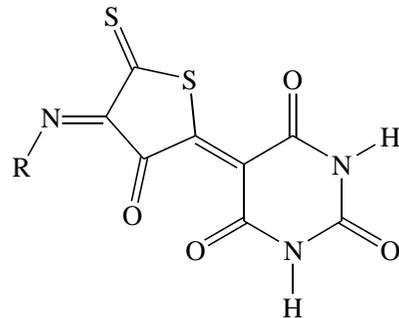
potassium ٥-isonitroso-١,
٣-diphenyl barbiturate

وملح البيبريديين أحمر اللون، أما حامض ١، ٣-ثنائي فينيل-٥-سيناميليدين باربيتيوريك ١، ٣-diphenyl-٥-cinnamylidene barbituric acid فهو برتقالي مصفر:



وفي عام ١٩١١، حضر Butscher^(٤٩) بعض مشتقات حامض الباربيتيوريك لمركبات حلقيّة غير متجانسة في الموقع ٥ منه، وأطلق على المركبات

الألوكسانات alloxans:

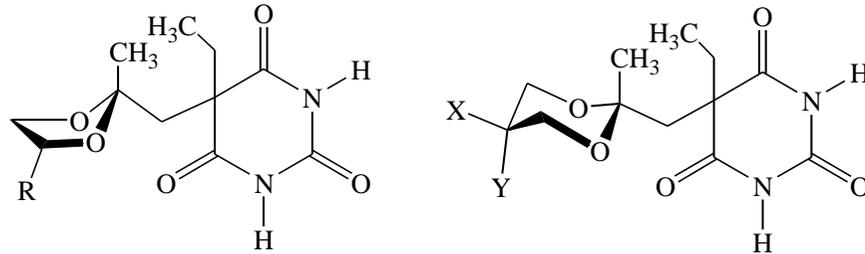


alloxanes

R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅ and ξ -CH₂-C₆H₅.

استطاع Hurd و McAuley^(٥٠) تحضير عدة مشتقات لحامض الباربيتيوريك لمركبات حلقيه غير متجانسة في الموقع ٥ منه، كما أن المنتج النهائي

ارتفع من ١٠-٣٢% إلى ٧٥% باستخدام يوديد الصوديوم sodium iodide NaI:



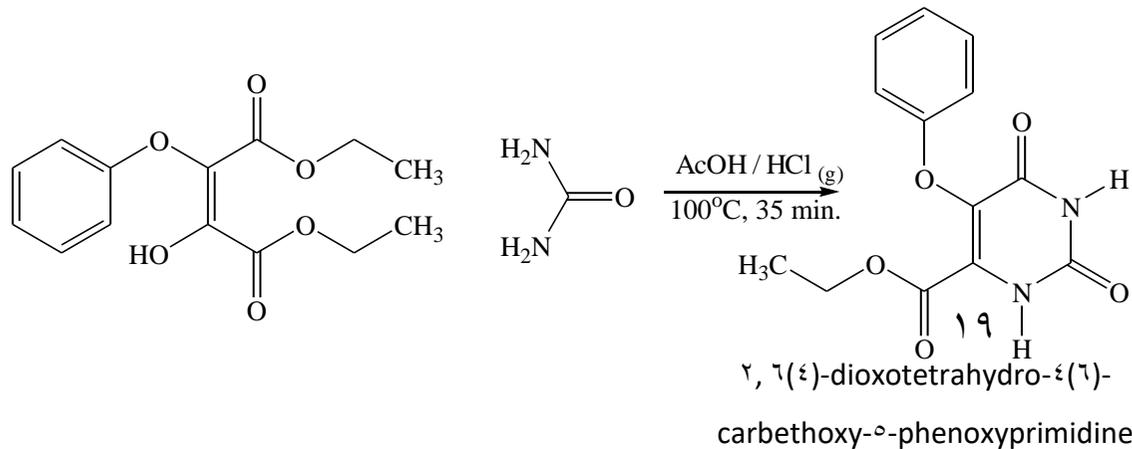
dioxolanes

dioxanes

R = H, CH₃. X = H, NO₂, NH₂ and NHCOCH₃. Y = H and CH₂OH.

استطاع Huntress و Olsen^(٥١) تحضير مشتق لحامض الباربيتيوريك من خلاص ثنائي أثيل أوكسالو-فينوكسي diethyl oxalo-phenoxyacetate

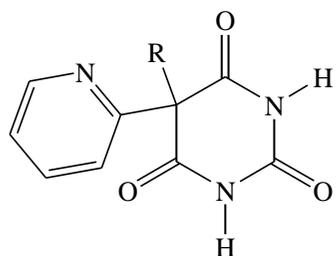
في وسط حامضي:



diethyl oxalo-phenoxyacetate

urea

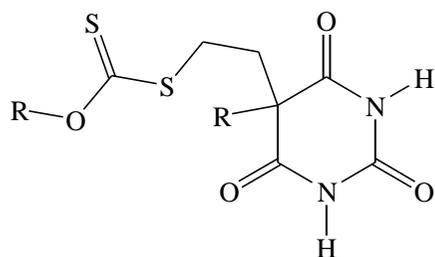
وفي عام ١٩٤٩، حضر مشتق لحامض الباربيتيوريك من ٢-بيريديل في الموقع ٥ منه^(٥٢):



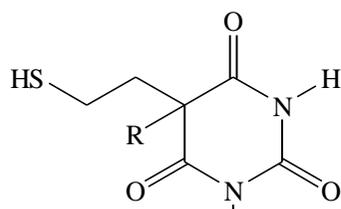
٥-alkyl-٥-(٢'-pyridyl)-barbituric acids

R = n-Pr and n-Bu.

وحضر Skinner وBicking^(٥٣) مشتقات لحامض الباربيتيوريك من مركبات كبريتية في الموقع ٥ منه، وبمنتوج جيد:



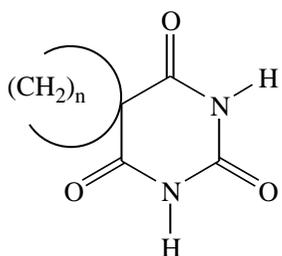
R = Et, n-Pr, n-Bu, n-Pn and i-Pn.



٥-alkyl-٥-(β-mercaptoethyl) barbituric acids

xanthates

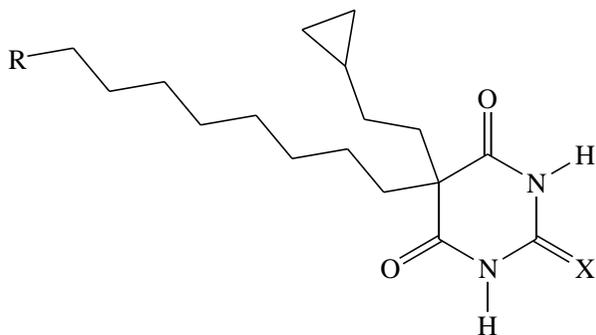
وفي عام ١٩٥٠، درس Skinner ومشاركوه^(٥٤) استقرار مشتقات حامض الباربيتيوريك في الوسط الحامضي، حيث حضروا مركبات سيبرو لحامض الباربيتيوريك في الموقع ٥ منه، وكان عدد ذرات الكربون في المركبات الحلقية كان من ٣ إلى ٥ ذرات:



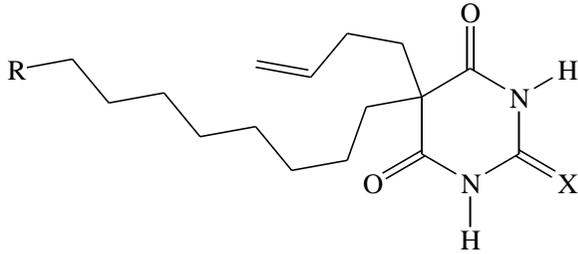
C_n-spirobarbituric acids

n = ٣, ٤ and ٥.

وحضر Beres ومشاركوه^(٥٥) مجموعة من مشتقات حامض الباربيتيوريك في الموقع ٥ منه، والمجموعات المحضرة لتلك المركبات كانت سلاسل ألكيلية طويلة، واستخدمت المركبات المحضرة كمضادات بكتيرية:



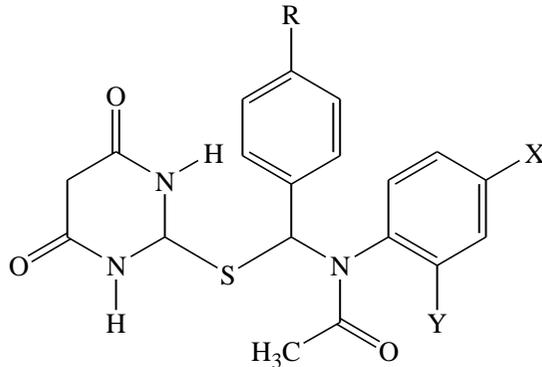
o-(2-cyclopropylethyl)-o-high alkyl barbituric acids



o-butenyl-o high alkyl barbituric acids

R = H, Et, n-Bu and n-Hex.

وقد تم استبدال ثنائي أثيل مالونات diethyl malonate DEM بالعديد من β -كيتو إسترات و β -ثنائي كيتونات، واستبدال اليوريا بالجوانيديين، الثايويوريا، S-ألكيل ثايويوريا والأميدينات^(٥٦).
وفي عام ١٩٩٩، حضرت^(٥٧) مشتقات جديدة لحمض الباربيتيوريك في الموقع ٢ منه، من تكاتف مشتقات الأزو-ثايويوريا مع DEM في وسط قاعدي:



α -[N-acetyl-N-aryl] aminobenzyl-thiobarbituric acids

R = H, ϵ -Cl, γ -NO₂

X = H, Br, Cl, CH₃ and NO₂

Y = H, γ -Cl.

٢-٢-١ تفاعلات حامض الباربيتيوريك

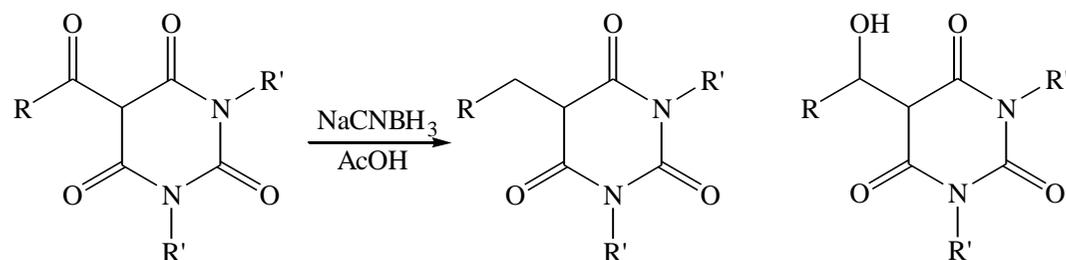
Reactions of Barbituric Acid:

أ. الاختزال:

١. اختزال المجاميع المتصلة بحامض الباربيتيوريك:

استطاع Nutaitis ومشاركوه^(٥٨) اختزال مشتقات حامض α -أسيل باربيتيوريك α -acylbarbituric acids إلى مشتقات الألكيل المقابلة باستخدام

سيانوبوروهيدريد الصوديوم sodium cyanoborohydride NaCNBH₃ في حامض الخليك:



α -(α -hydroxyalkyl)

barbituric acid

o-acylbarbituric acids

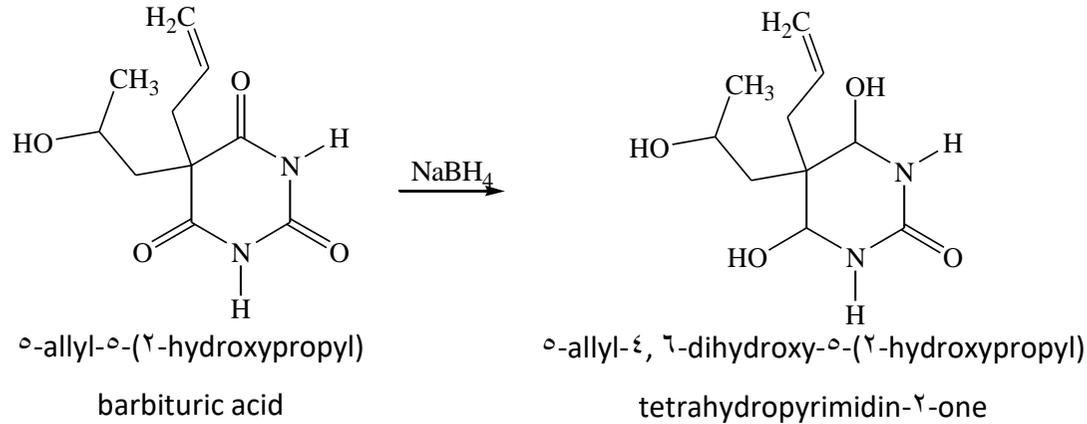
o-alkyl barbituric acids

R = n-Pr, i-Bu, n-Pn

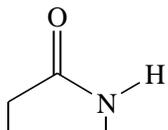
R' = H, CH₃

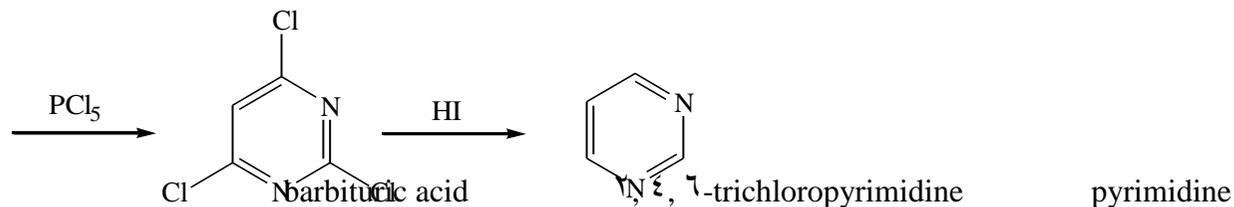
٢. اختزال حامض الباربيتيوريك:

استخدم كل من Vuori و Rautio^(٥٩) بوروهيدريد الصوديوم sodium borohydride NaBH₄ في اختزال حامض الباربيتيوريك، حيث تم اختزال مجموعتي الكربونيل في الموقعين ٤ و ٦ من الحامض إلى مجموعتي هيدروكسيل:



يتفاعل حامض الباربيتيوريك مع خامس كلوريد الفوسفور phosphorus pentachloride PCl₅ ليعطي ٢، ٤، ٦-ثلاثي كلوروبيريميدين، الذي يختزل إلى البيريميدين بإضافة يوديد الهيدروجين hydrogen iodide HI^(٦٠) كعامل مختزل:

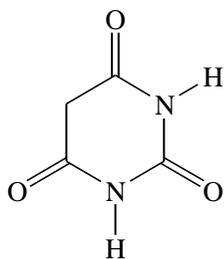




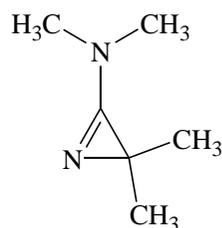
ب. التفاعل مع ٣-ثنائي مثيل أمينو-٢، ٢-ثنائي مثيل-٢H-الأزيرين:

يتفاعل حامض الباربيتيوريك مع ٣-ثنائي مثيل أمينو-٢، ٢-ثنائي مثيل-٢H-الأزيرين $\text{2,2-dimethyl-2H-azirine}$ ، ٢-dimethylamino-٢، ٢-dimethyl-٢H-azirine في

ثنائي مثيل فورما أميد DMF dimethyl formamide كذيب، عند درجة حرارة الغرفة ليعطي خليطاً من عدة مركبات^(٦١):

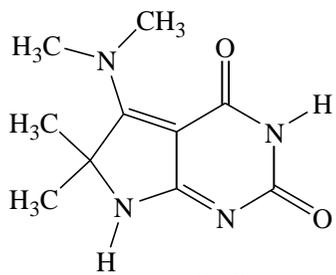


٢-dimethylamino-٢، ٢-dimethyl-٢H-azirine

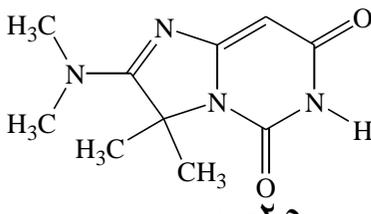


+

barbituric acid

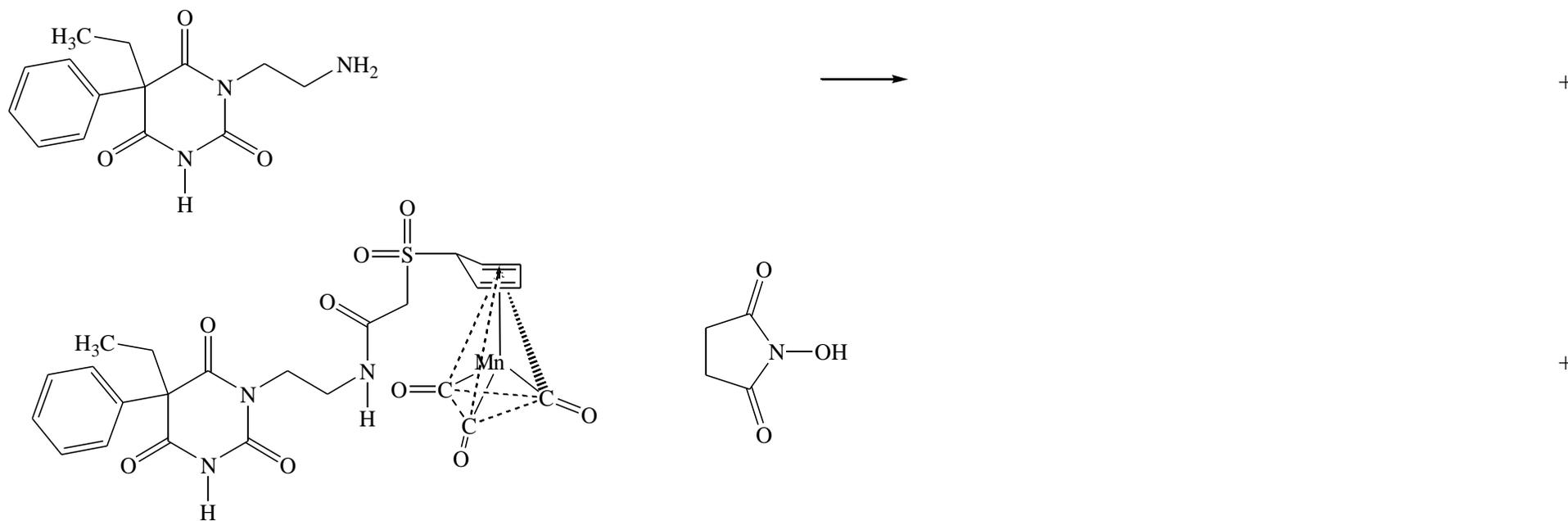


٢-dimethylamino-٢، ٢-dimethyl-٢، ٢-dimethyl-٢H-azirine
 ٢-dimethylamino-٢، ٢-dimethyl-٢H-azirine



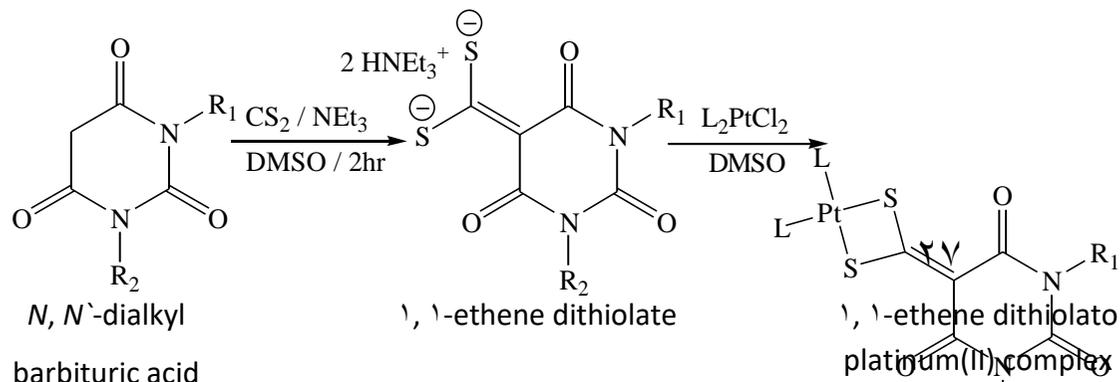
٢-dimethylamino-٢، ٢-dimethyl-٢H-azirine
 ٢-dimethylamino-٢، ٢-dimethyl-٢H-azirine

+



واستطاع Weigand ومشاركوه^(٦٤)، تحضير معقدات رباعية التعاقد لمشتقات حامض ثنائي ثيوليدين باربيتيوريك dithioylidene barbituric acid

مع البلاديوم Pd^{+2} والبلاتين Pt^{+2} ، وكانت الليكاندات المستخدمة ثلاثي أثيل فوسفين PEt_3 ثلاثي بيوتيل فوسفين PBu_3 وثلاثي فينيل فوسفين PPh_3 :



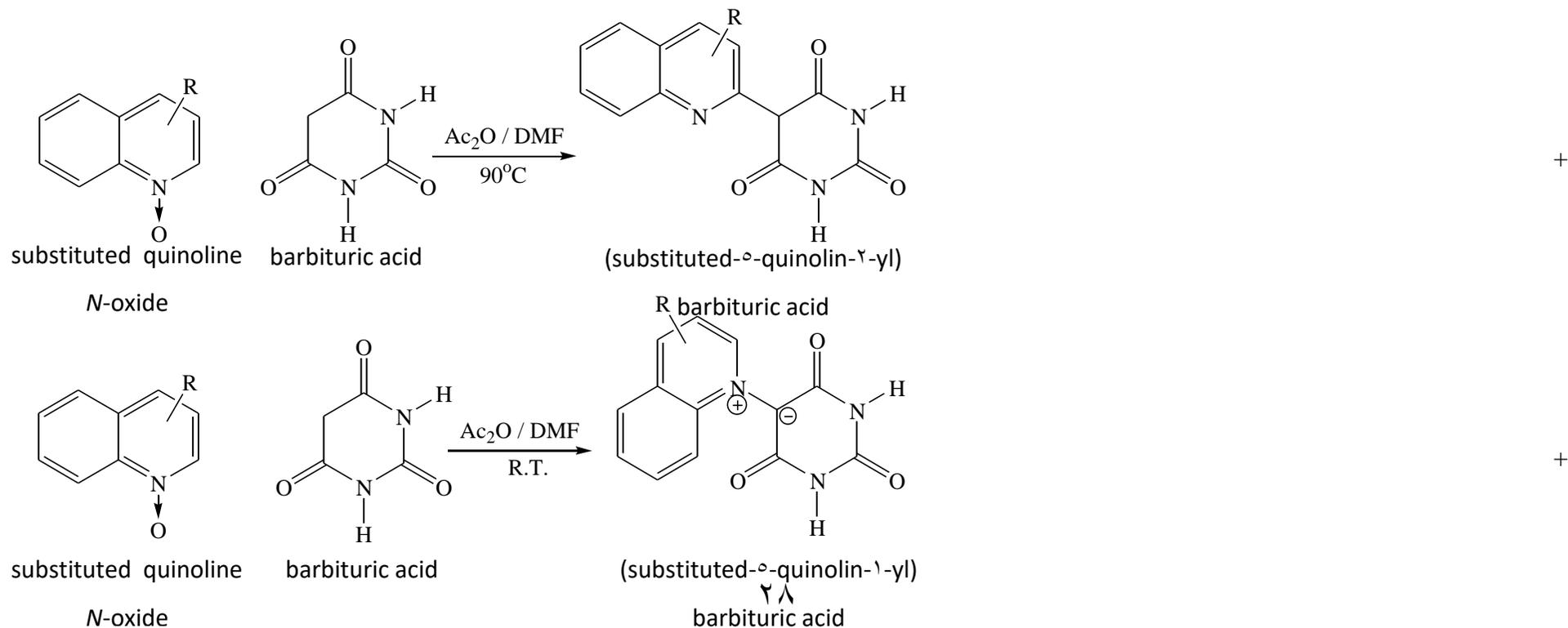
$R_1 = R_2 = H, CH_3, CH_2C_6H_5$.

$L = PEt_3, PBu_3$ and PPh_3

٥. التفاعل مع *N*-أوكسيد الكوينولين:

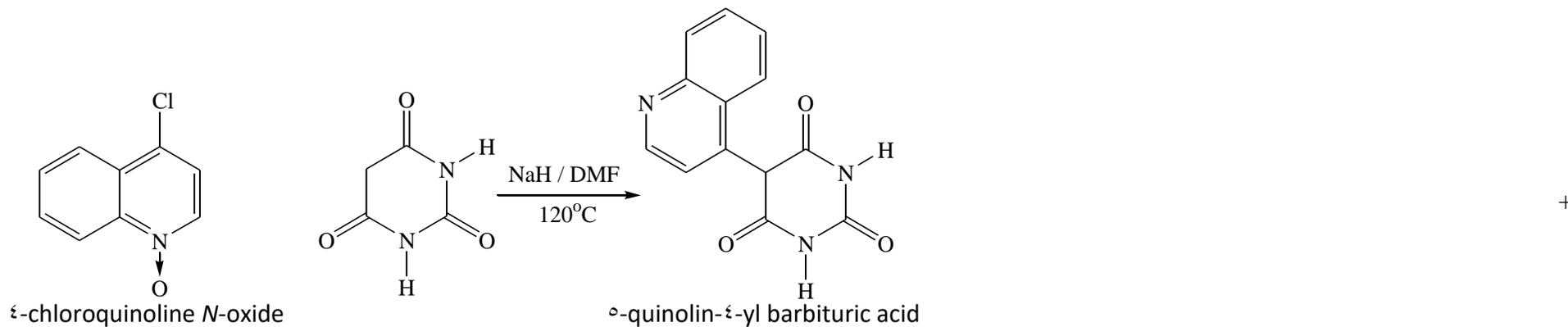
يتفاعل حامض الباربيتوريك مع *N*-أوكسيد الكوينولين بوجود أنهيدريد الخليك في DMF كمذيب ليعطي مركبات يعتمد تكوينها على درجة الحرارة،

فبتغير درجة حرارة التفاعل يتغير موقع تعويض الحامض على الكوينولين^(٦٥):

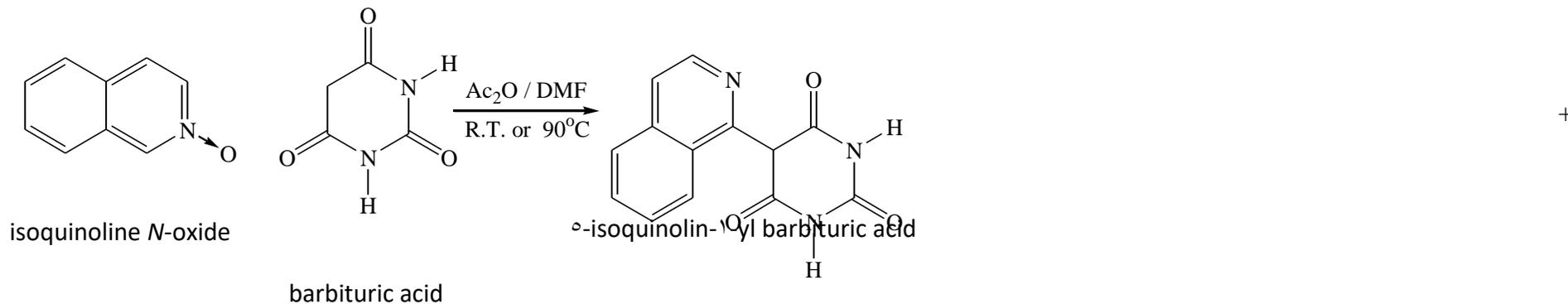


R = H, ϵ -CH₂, ϵ -OCH₂, ϵ -Cl, ζ -Br and ζ -CN.

وبوجود هيدريد الصوديوم NaH في DMF كمذيب وعند 120°م يحدث التعويض في الموقع ϵ للكويولين:

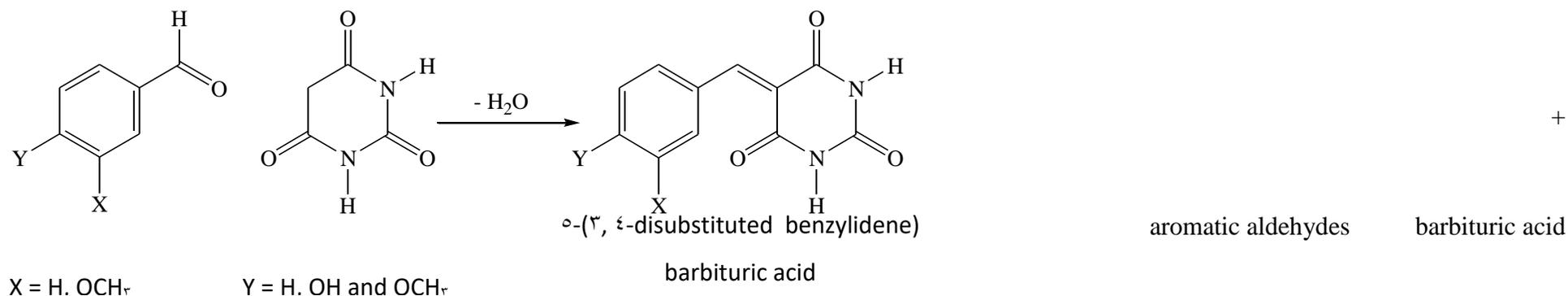


والتعويض يحدث في الموقع 1 في حالة *N*-أوكسيد الأيزوكويولين بوجود أنهيدريد الخليك في DMF كمذيب وبدون تأثير لدرجة الحرارة:



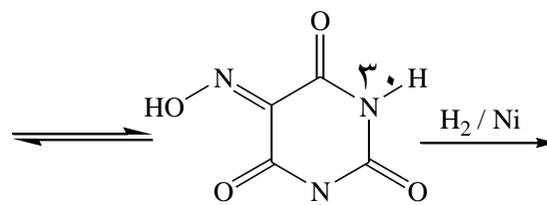
و. التفاعل مع البنزالديهيدات:

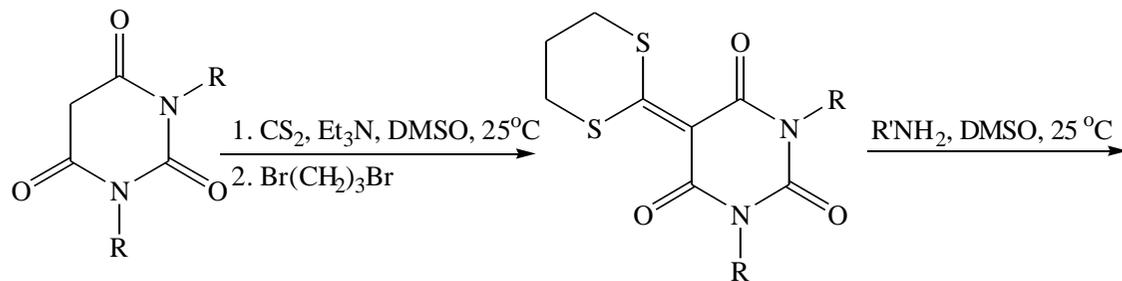
حصل Tiwari ومشاركوه^(٦٦) على مشتقات لحامض الباربيتوريك في الموقع ٥ منه، باستخدام تكاثف بيركن Perkin Condensation بين مجموعة الميثيلين النشطة لحامض الباربيتوريك ومجموعة الكربونيل في الألديهيدات الأروماتية، وعرفت المركبات المحضرة بفعاليتها تجاه الجهاز العصبي المركزي Central Nervous-System CNS:



ز. تكوين حامض اليوريك:

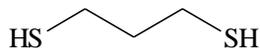
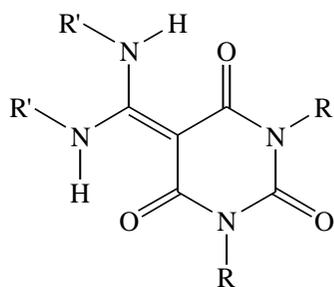
في عام ١٨٩٥، تم تحضير حامض اليوريك uric acid من حامض الباربيتوريك^(٦٠)، وسمي هذا التحضير باسم تحضير فيشر Fischer Synthesis، حيث يتفاعل حامض الباربيتوريك أولاً مع حامض النيتروز nitrous acid HNO_2 عن طريق مجموعة الميثيلين النشطة، ويتبع هذه العملية اختزال لمجموعة النيتروزو $-\text{NO}$ إلى مجموعة الأمين $-\text{NH}_2$ ، ثم يتفاعل الأمين مع حامض الأيزوسيانيك isocyanic acid HNCO الفعال للحصول على شبيهه حامض اليوريك pseudo-uric acid، الذي يفقد جزيئة ماء بالتسخين بوجود حامض الهيدروكلوريك ليعطي حامض اليوريك:





5-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-

barbituric acid



+

diaminomethylidene barbiturates 1,3-propane dithiol

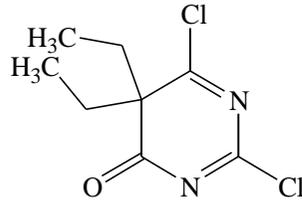
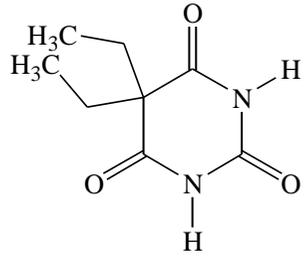
R = H, CH₃

R' = C₆H₅, CH₂C₆H₅, NH₂, γ-HOCH₂CH₂

ط. تكوين ٢، ٤-ثنائي كلوروبيريميدين:

يتفاعل حامض ٥، ٥-ثنائي أثيل باربيتيوريك مع POCl₃ في وجود *N, N*-ثنائي أثيل أنيلين *N, N*-diethyl aniline لتكوين ٥، ٥-ثنائي أثيل-٢، ٤-

ثنائي كلورو بيريميدين-٦-أون ٤-dichloropyrimidine-٦-one، ٥-diethyl-٢، ٤-ثنائي كلورو بيريميدين-٦-أون (٧٠):



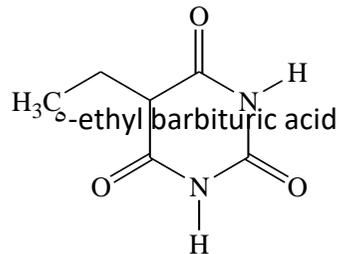
5,5-diethyl barbituric acid

2,4-dichloro-5,5-diethyl-6-one

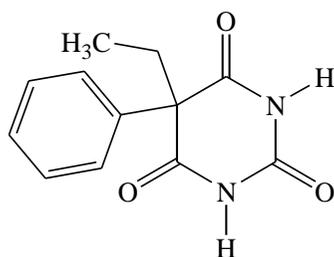
٣-٢-١ الفعالية البيولوجية لحامض الباربيتوريك ومشتقاته

Biological Activity of Barbituric Acid and its Derivatives:

إن مشتقات حامض الباربيتوريك ثنائية التعويض في الموقع ٥ منه تستخدم جميعها كمسكنات للجهاز العصبي المركزي CNS^(٣٦)، بينما تكون مشتقات حامض الباربيتوريك أحادية التعويض في الموقع ٥ غير فعالة تجاه CNS، والسبب يعود للحامضية العالية لحامض الباربيتوريك، حيث أن $pK_a = ٤.٠$ ^(٧١)، ولحامض ٥-أثيل باربيتوريك $pK_a = ٤.٤$ ^(٣٦):

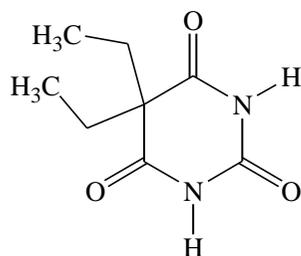


استخدم اللومينال Luminal (الاسم التجاري)^(٣٦) للفينوباربيتون phenobarbitone أو حامض ٥-أثيل، ٥-فينيل باربيتوريك ٥-ethyl-٥-phenyl barbituric acid كمسكن ومنوم قوي لمدة طويلة من ١٠-١٦ ساعة^(٧١):



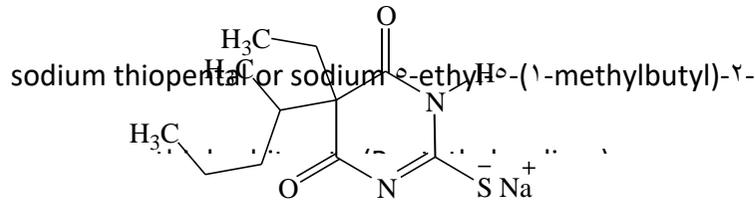
phenobarbitone ٥-ethyl-٥-phenyl barbituric acid (Luminal)

أما الفيرونال Veronal (الاسم التجاري)^(٣٦) للباربيتال barbital أو حامض ٥، ٥-ثنائي أثيل باربيتوريك ٥، ٥-diethyl barbituric acid، فيستخدم على شكل أقراص منومة، وذات تأثير تسكينى قوي لمدة طويلة من ٨-١٢ ساعة، وله $pK_a = ٨.٠$ ^(٧٢):

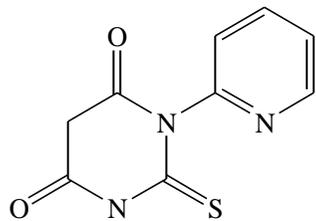


barbital or ٥، ٥-diethyl barbituric acid (Veronal)

واستخدم بنتوثال الصوديوم Pentothal sodium (الاسم التجاري)^(٣٦) لثايوبنتال الصوديوم sodium thiopental أو ٥-أثيل-٥-(١-مethyl بيوتيل)-٢-ثايوباربيتورات الصوديوم sodium ٥-ethyl-٥-(١-methylbutyl)-٢-thiobarbiturate كمدخر سريع الفعل حيث يظهر تأثيره في ٣٠ ثانية^(٧١):



وفي عام ١٩٨١، حضر Dhasmana ومشاركوه^(٧٣) مجموعة من مشتقات حامض ١-أريل-٣-(٢-بيريديل)-٢-ثايوباربيتوريك، ودرسوا خصائصها المضادة للتشنج ومقدرتها على تثبيط نشاط إنزيم سكسينات ديهيدروجينيز succinate dehydrogenase لأدمغة الفئران:



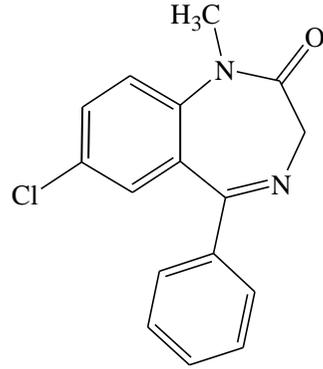
1-aryl-3-(2-pyridyl)-2-thiobarbituric acid

استخدمت بعض المركبات التي لها حلقة البيريميدين كمضادات للفطريات^(٧٤) antifungal، ومضادات تشنج العضلي^(٧٥) antispasmodics، ومضادات تشنج^(٧٦) antiparkinson، ومضادات للسرطان^(٧٧) anticancer، ومهدئات للأعصاب^(٧٨) analgesic، ومضادات للتشنج^(٧٩) anticonvulsant،

ومضادات للبكتيريا^(٨٠) antibacterial، ومضادات للإلتهابات^(٨١) antiinflammatory. وجرب Chua ومشاركوه^(٨٢) اللومينال Luminal على عدد من المرضى المصابين بداء الصرع epilepticus وبجرع عالية ولمدد طويلة، وقد أعطت نتائج جيدة.

بلغ استخدام مشتقات حامض الباربيتوريك أعلى درجاته في ستينيات القرن الماضي، حتى بدأت مشتقات البنزودايازيبينات benzodiazepines في الاستخدام وحلت محل الأولى تقريباً، لكن مشتقات حامض الباربيتوريك لازالت تستخدم لوقتنا الحالي^(٨٣).

إن مشتقات حامض الباربيتوريك تستخدم كمضادات للتشنج anticonvulsant وخصوصاً عند تعويض الموقع ٥ من الحامض بمجموعة فنيل، لكنها لا تستخدم كمضادات للأرق antianxiety، وتستخدم بدلاً منها مشتقات البنزودايازيبينات benzodiazepines، وذلك لأنها لا تؤثر على CNS^(٨٣):



benzodiazepines

الهدف من البحث:

هدف البحث تحضير مشتقات جديدة لحامض الباربيتوريك من خلال سلسلة من التفاعلات أساس قائمة على تحضير مركبات N -بنزليدين بيريدين أمين (قواعد شيف)، التي تتفاعل مع كلوريدات الحوامض الكربوكسيلية لتعطي مشتقات α -كلوروبنزأميدات، وهذه النواتج تتفاعل مع كربونات الجوانيديين للحصول على مركبات N -بنزويل N -بيريديل أمينوبنزويل جوانيديين، ثم مفاعلة الأخيرة مع DEM في وسط قاعدي للحصول على مشتقات حامض ٢-(N -بنزويل N -بيريديل أمينوبنزويل)-أمينوباربيتوريك.

أملين أن تكون لهذه المشتقات فعالية بيولوجية أسوة بغيرها من مشتقات هذا الحامض.

الفصل الثاني

الجزء العملي Experimental Part

١-٢ الأجهزة التحليلية Analytical Instruments:

- أ. جهاز قياس نقاط الانصهار:
نوع Stuart Melting Point Appartus – جامعة بابل.
- ب. جهاز تحليل العناصر:
نوع Carlo Erba type ١١٠٦ CHN Elemental Analyzer – جامعة الموصل.
- ج. جهاز قياس أطيف الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية:
نوع Shimadzu Recc-١٦٠ Spectrophotometer، باستخدام الميثانول كمذيب – جامعة بغداد.
- د. جهاز قياس أطيف الأشعة ما تحت الحمراء:
نوع Perkin-Elmer ١٣١٠ infrared Spectrophotometer، باستخدام أقراص بروميد البوتاسيوم KBr potassium bromide - جامعة صدام.
- هـ. جهاز قياس أطيف أشعة تحول فوريور التداخلي:
نوع FTIR-٨٣٠٠, Shimadzu, Single beam, Path Laser، باستخدام أقراص KBr – جامعة صدام.
- و. جهاز قياس أطيف الرنين النووي المغناطيسي:
نوع Bruker Spectroscopic, Nuclear Magnetic Resonance ٨٠MHz Sy. باستخدام DMSO كمذيب ورباعي مثيل سيلان tetramethylsilane TMS كمرجع – جامعة اليرموك، إربد، المملكة الأردنية الهاشمية.

٢-٢ الطريقة العامة لتحضير *N*-بنزليدين بيريدين أمين (قواعد شيف)

N-benzylidene pyridineamines (I) (Schiff bases):

في دورق دائري القعر سعة ٥٠ مل مزود بمكثف تصعيد، وضع ٠.٠١ مول (٠.٩٤ غم) من الأمينوبيريدين مذاباً في ١٥ سم^٣ من الكحول الايثيلي المطلق و٠.٠١ مول (١.٠٦ غم) من البنزالديهيد، وأضيفت إلى المزيج قطرة من حامض الخليك الثلجي، سخن المزيج على حمام مائي في ٨٠م مدة ساعة تحت التصعيد، ثم ترك المزيج ليبرد عند درجة حرارة الغرفة، فانفصلت بلورات ملونة من *N*-benzylidene pyridineamine (I)، رشحت تلك البلورات وغسلت بحامض HCl ٢% (٢ سم^٣)، ثم بماء مقطر، وأعيدت بلورتها من الإيثانول، وفي بعض الحالات تخلف سائل ثقيل ترك إلى أن تبخر المذيب. أعيدت التجربة باستبدال الألديهيد الأروماتي والأمينوبيريدين للحصول على أنواع متعددة من قواعد شيف.

٣-٢ الطريقة العامة لتحضير *N*-(α -كلوروبنزيل)-*N*-بيريديل بنزاميدات

N-(α -chlorobenzyl)-*N*-pyridyl benzamides (II):

في دورق ثنائي الفوهة دائري القعر سعة ١٠٠ مل مزود بمحرك مغناطيسي وقمع فصل ومكثف تصعيد ينتهي بأنبوب كلوريد الكالسيوم، وضع محلول ٠.٠١ مول (١.٨٢ غم) من *N*-benzylidene pyridineamine في ١٠ سم^٣ من البنزين الجاف، ووضع في قمع الفصل ٠.٠١ مول (١.١٧ سم^٣) من كلوريد البنزويل مذاباً في ١٠ سم^٣ من البنزين الجاف في قمع الفصل، ثم أضيف إلى وعاء التفاعل تدريجياً مع تسخين المزيج على حمام مائي عند ٦٠م مدة ساعة مع التحريك المستمر، ثم بخر البنزين فتخلفت بلورات ملونة من *N*-(α -chlorobenzyl)-*N*-pyridyl benzamides (II)، رشحت تلك البلورات وغسلت بمحلول مخفف من Na₂CO₃ ٢% (٢ سم^٣)، ثم بماء مقطر وأعيدت بلورتها من الإيثانول.

أعيدت التجربة باستبدال الأنواع المتبقية من *N*-benzylidene pyridineamines (I) مع كلوريد البنزويل للحصول على مشتقات مختلفة.

٤-٢ تحضير مركبات *N*-بنزويل-*N*-بيريديل أمينوبنزويل جوانيديين

N-benzoyl-*N*-pyridyl aminobenzylguanidines (III):

في دورق دائري القعر سعة ١٠٠ مل مزود بمحرك مغناطيسي ومكثف تصعيد ينتهي بأنبوب كلوريد الكالسيوم، وضع ٠.٠١ مول (٣.٢٣ غم) من *N*-*N*-benzoyl-*N*-pyridyl benzamides (II) مذاباً في ١٠ سم^٣ من الكحول الإيثيلي المطلق، و ٠.٠١ مول (١.٨٠ غم) من كربونات الجوانيديين و ٠.٠١ مول (١.٠٦ غم) من كربونات الصوديوم اللامائي مذابتين في ٥ سم^٣ من الكحول الإيثيلي المطلق. سخن المزيج على حمام مائي عند ٦٠م مدة ساعة مع التحريك المستمر، ثم بخر الكحول فتخلفت بلورات ملونة من *N*-benzoyl-*N*-pyridyl aminobenzylguanidine (III)، رشحت وغسلت بمحلول مخفف من Na₂CO₃ ٢% (٢ سم^٣)، ثم بماء مقطر وأعيدت بلورتها من مزيج الإيثانول-الأسيتون ٥٠%.

أعيدت التجربة باستبدال أنواع مختلفة من *N*-(α -chlorobenzyl)-*N*-pyridyl benzamides (II) مع كربونات الجوانيديين للحصول على مشتقات جديدة من *N*-benzoyl-*N*-pyridyl aminobenzylguanidines (III).

٥-٢ تحضير مشتقات حامض ٢-(*N*-بنزويل-*N*-بيريديل أمينوبنزويل)-أمينوباربيتوريك

٢-(*N*-benzoyl-*N*-pyridyl aminobenzyl)-aminobarbituric acid derivatives (IV):

في دورق دائري القعر سعة ١٠٠ مل مزود بمحرك ميكانيكي ومكثف تصعيد ينتهي بأنبوب كلوريد الكالسيوم، وضع ٠.٠٢ مول (٣.٢١ غم) من DEM و ١٠ سم^٣ من أيثوكسيد الصوديوم [حضر بإذابة ٠.٤٦ غم من فلز الصوديوم النقي الجاف في ١٠ سم^٣ من الكحول الإيثيلي المطلق]، وأستمر في التحريك مدة ٢٠ دقيقة، أضيف لمزيج التفاعل ٠.٠٢ مول (٦.٩١ غم) من *N*-benzoyl-*N*-pyridyl aminobenzylguanidine (III) في ١٠ سم^٣ من الكحول الإيثيلي المطلق، وسخن المزيج إلى درجة ٧٠م ثم نقل إلى حمام زيتي وسخن لدرجة ١٣٠م لمدة ٨ ساعات مع التحريك المستمر، ثم ترك المحلول ليبرد لدرجة حرارة الغرفة، وأضيف

إليه ٢٠ سم^٣ من الماء المقطر، ثم ٢ سم^٣ من حامض HCl المركز، ورشحت بلورات ملونة من (N-benzoyl-N-pyridyl aminobenzyl)-aminobarbituric acid (IV) جفت ثم أعيدت بلورتها من مزيج الإيثانول-الأسيتون %٥٠.

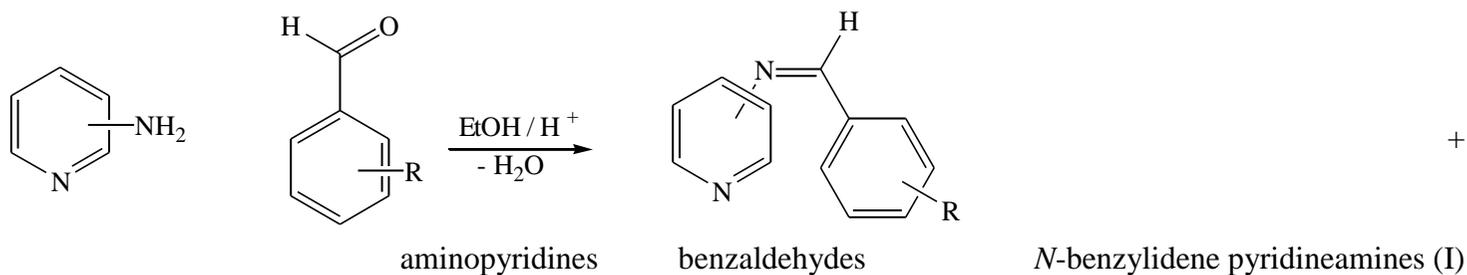
أعيدت التجربة باستبدال الأنواع الأخرى من (N-benzoyl-N-pyridyl aminobenzyl)guanidines (III) مع DEM للحصول على مشتقات جديدة من (N-benzoyl-N-pyridyl aminobenzyl)-aminobarbituric acids (IV).

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة Results and Discussion

١-٣ قواعد شيف المحضرة من الأمينوبيريدين Schiff Bases:

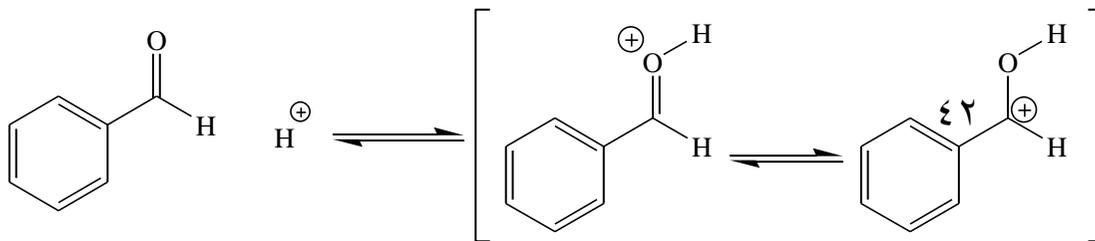
تحضر قواعد شيف *N*-بنزليدين بيريدين أمين *N*-benzylidene pyridineamine (I) بتفاعل الأمينوبيريدين مع الألديهيدات الأروماتية، في وجود قطرة من حامض الخليك الثلجي في الإيثانول المغلي، والجدول (١-٣) يبين قواعد شيف *N*-بنزليدين بيريدين أمين *N*-benzylidene pyridineamines (I) المحضرة من الأمينوبيريدين:



الجدول (١-٣) *N*-بنزليدين بيريدين أمين *N*-benzylidene pyridineamines (I) المحضرة من الأمينوبيريدين ومجاميعها المعوضة:

المركب	أمين البيريدين	المجموعة المعوضة R
Ia	٢-aminopyridine	H
Ib	٢-aminopyridine	٢-Br
Ic	٢-aminopyridine	٣-Br
Id	٢-aminopyridine	٤-Br
Ie	٢-aminopyridine	٤-N(CH _٣) _٢
If	٣-aminopyridine	H
Ig	٣-aminopyridine	٢-Br
Ih	٣-aminopyridine	٣-Br
Ii	٣-aminopyridine	٤-Br
Ij	٣-aminopyridine	٤-N(CH _٣) _٢
Ik	٤-aminopyridine	H
Il	٤-aminopyridine	٢-Br
Im	٤-aminopyridine	٣-Br
In	٤-aminopyridine	٤-Br
Io	٤-aminopyridine	٤-N(CH _٣) _٢

تم تتبع التفاعل باختفاء حزمة امتصاص ($>C=O$) عند 169٥ سم^{-١} وظهور حزمة امتصاص ($-N=C$) عند 1٦٤٠ سم^{-١} في أطياف IR. ويعتقد بأن التفاعل يحدث بميكانيكية رباعي السطوح tetrahedral mechanism (٨٤، ٣٩، ٨٥):

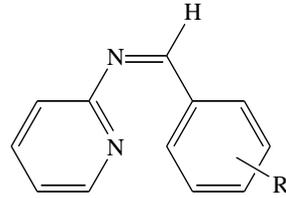


تم تثبيت نقاط انصهار قواعد شيف *N*-بنزليدين بيريدين أمين (I) *N*-benzylidene pyridineamines المحضرة وتشخيصها بتحليل العناصر الجداول (٢-٣)، وبأطياف IR الجداول (٥-٣ - ٧-٣) والأشكال (١-٣ - ٤-٣)، وبأطياف UV-Vis. الجدول (٨-٣)، وبطياف FTIR للمركب Ik الجدول (٩-٣). فأطياف IR^(٨٨-٨٥) لقواعد شيف هذه أظهرت حزمة امتصاص (<N=C) عند ١٦٤٠-١٦٨٥ سم^{-١}، وحزمة امتصاص (C=C-H) الأروماتية عند ٣٠٨٠-٢٩٣٠ سم^{-١}، واختفاء حزمة امتصاص (>C=O) عند ١٦٩٥-١٧٠٠ سم^{-١}، وحزمتي امتصاص (-NH_٢) عند ٣٣٣٠ سم^{-١} و ٣٤٥٠ سم^{-١}، الجداول (٥-٣ - ٧-٣) والأشكال (١-٣ - ٤-٣).

وأظهرت أطياف UV-Vis. لقواعد شيف المحضرة من الأمينوبيريدين قمم الامتصاص (٢٠٨-٢٢٣) نانومتر للانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ لحلقة البنزين، وتختلف قمم الامتصاص من مركب لآخر بحسب المجاميع المعوضة على حلقة البنزين^(٨٨)، كما أظهرت قمم الامتصاص (٢٣٠-٢٥٨) نانومتر للانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ للمجموعة (-N=CHAr)^(٨٧)، و قمم الامتصاص (٢٩٩-٣٤٥) نانومتر للانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ لحلقة البيريدين^(٨٧)، و قمم الامتصاص (٣٣٦-٤٧٢) نانومتر للانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ لحلقة البيريدين الجدول (٨-٣).

الجدول (٢-٣) الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر لـ *N*-بنزليدين بيريدين-٢-أمين-٢-*N*-benzylidene pyridine

:amines

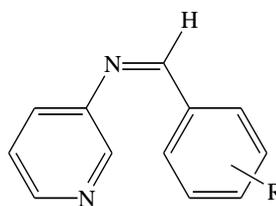


N%	H%	C%	(CHN)	مذيب إعادة البلورة	اللون	نقطة الانصهار م°	المنتوج %	R	الصيغة الجزيئية	المركب
١٥.٣٧ ١٥.٦٦	٥.٥٣ ٥.٧٧	٧٩.٠٩ ٧٩.٢٩	المحسوب العملي	Ethanol ٧٥%	أصفر فاتح	٩١-٩٣	٦٧	H	C _{1٢} H _{1١} N _٢	Ia
١٠.٧٣ ١٠.١٢	٣.٤٧ ٣.٦٦	٥٥.١٩ ٥٥.٠٩	المحسوب العملي	Ethanol ٧٥%	أبيض	١١٢-١١٣	٧٤	٢-Br	C _{1٢} H _٩ N _٢ Br	Ib
١٠.٧٣ ١١.٠٨	٣.٤٧ ٣.٢٩	٥٥.١٩ ٥٤.٩٩	المحسوب العملي	Ethanol ٧٥%	أبيض	٣٣	٨٨	٣-Br	C _{1٢} H _٩ N _٢ Br	Ic
١٠.٧٣ ١٠.٩٨	٣.٤٧ ٣.٥٩	٥٥.١٩ ٥٥.٤٣	المحسوب العملي	Ethanol ٥٠%	أصفر لامع	٤١	٨١	٤-Br	C _{1٢} H _٩ N _٢ Br	Id
١٨.٦٥ ١٨.٤٤	٦.٧١ ٦.٨٢	٧٤.٦٤ ٧٤.٢٩	المحسوب العملي	Ethanol ٥٠%	ذهبي	٥٨	٧٢	٤-NMe _٢	C _{1٤} H _{1٥} N _٢	Ie

٣-أمين-٣-N-benzylidene pyridine

الجدول (٣-٣) الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر ل-N-بنز

:amines



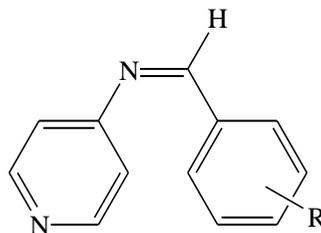
N%	H%	C%	(CHN)	مذيب إعادة البلورة	اللون	نقطة الانصهار م°	المنتوج %	R	الصيغة الجزيئية	المركب
١٥.٣٧	٥.٥٣	٧٩.٠٩	المحسوب	-	أحمر	سائل	٦٩	H	C _{1٢} H _{1١} N _٢	If
١٥.٦٦	٥.٧٧	٧٩.٨٥	العملي							
١٠.٧٣	٣.٤٧	٥٥.١٩	المحسوب	Propan-٢-ol	بني فاتح	٥٠	٧٢	٢-Br	C _{1٢} H _٩ N _٢ Br	lg
١٠.١٢	٣.٦٦	٥٤.٨٨	العملي							
١٠.٧٣	٣.٤٧	٥٥.١٩	المحسوب	-	بني	سائل	٦٣	٣-Br	C _{1٢} H _٩ N _٢ Br	lh
١١.٠٨	٣.٢٩	٥٥.٠١	العملي							
١٠.٧٣	٣.٤٧	٥٥.١٩	المحسوب	Ethanol ٥٠%	أبيض	٣٧-٣٨	٨٨	٤-Br	C _{1٢} H _٩ N _٢ Br	li

١٠.٩٨	٣.٥٩	٥٥.٤٣	العملي							
١٨.٦٥	٦.٧١	٧٤.٦٤	المحسوب							
١٨.٤٤	٦.٨٢	٧٤.٢٩	العملي	Ethanol ٥٠٪	أخضر مصفر	٤٩-٥١	٦٦	٤-NMe _٢	C _{١٤} H _{١٥} N _٣	Ij

بدین-٤-أمین -٤-N-benzylidene pyridine

الجدول (٤-٣) الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر لـ

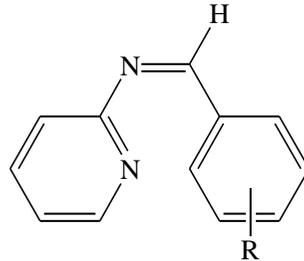
:amines



N%	H%	C%	(CHN)	مذيب إعادة البلورة	اللون	نقطة الانصهار م°	المنتوج %	R	الصيغة الجزيئية	المركب
١٥.٣٧	٥.٥٣	٧٩.٠٩	المحسوب	Ethanol ٥٠%	وردي	١٤٤-١٤٦	٧٣	H	C _{1٢} H _{1١} N ₂	Ik
١٥.٥٢	٥.٨٦	٧٨.٨٤	العملي							
١٠.٧٣	٣.٤٧	٥٥.١٩	المحسوب	-	أحمر غامق	سائل	٧٦	٢-Br	C _{1٢} H ₉ N ₂ Br	II
١١.٠٢	٣.١٩	٥٥.٧٠	العملي							

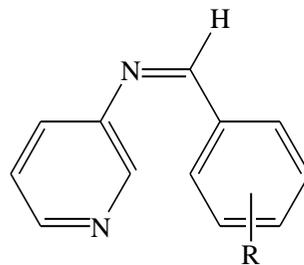
١٠.٧٣	٣.٤٧	٥٥.١٩	المحسوب	-	بني	سائل	٧١	٣-Br	$C_{12}H_{11}N_2Br$	Im
١٠.٨٢	٣.٤٠	٥٥.١٣	العملي							
١٠.٧٣	٣.٤٧	٥٥.١٩	المحسوب	Ethanol ٧٠%	أبيض	٥٥	٧٥	٤-Br	$C_{12}H_{11}N_2Br$	In
١٠.٦١	٣.٣٣	٥٥.٠٦	العملي							
١٨.٦٥	٦.٧١	٧٤.٦٤	المحسوب	Ethanol ٥٠%	ذهبي	٤٨-٥٠	٧٨	٤-NMe ₂	$C_{12}H_{10}N_2$	Io
١٨.٤٢	٦.٧٨	٧٤.٤٥	العملي							

الجدول (٥-٣) حزم امتصاص IR لـ *N*-بنزيليدين بيريدين-٢-أمين $:(\text{cm}^{-1})$



Comp.	R	ν N=C-H arom.	ν C=C-H arom.	ν C-H aliph.	ν C=N imine	ν C=C arom.	δ C-H arom.	ν C-N arom.	ν N-C aliph.	γ C-H disubst.
la	H	٣١٨٠	٣٠١٠	-	١٦٥٠	١٦٠٠-١٤٦٠	١٤٤٠	as. ١٣١٠ sy. ١٢٨٠	-	٨١٠ ٧٤٠
lb	γ -Br	٣١٢٥	٣٠٣٠	-	١٦٨٠	١٦٠٥-١٤٦٠	١٤٣٥	as. ١٣٢٥ sy. ١٢١٠	-	٧٨٠
lc	β -Br	٣١٩٥	٣٠١٠	-	١٦٤٥	١٥٨٥-١٤٤٥	١٤٢٥	as. ١٣١٥ sy. ١٢٣٥	-	٧٥٥
ld	ϵ -Br	٣٢٣٠	٣٠٤٠	-	١٦٨٥	١٥٩٥-١٤٧٠	١٤٤٥	as. ١٣١٠	-	٨٤٠

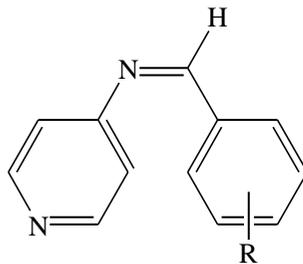
								sy. ۱۲۲.		
le	ε-NMe _γ	۳۱۸.	۲۹۳.	as. ۲۸۳. sy. ۲۷۳.	۱۶۶.	۱۶۱.-۱۴۳.	۱۴۲.	as. ۱۳۷۰ sy. ۱۲۳۰	as. ۱۳۴. sy. ۱۳۱۰	۸۰۰



الجدول (٦-٣) حزم امتصاص IR لـ *N*-بنزليدين بيريدين-٣-أمين (cm^{-1}) :

Comp.	R	ν N=C-H arom.	ν C=C-H arom.	ν C-H aliph.	ν C=N imine	ν C=C arom.	δ C-H arom.	ν C-N arom.	ν N-C aliph.	γ C-H disubst.
lf	H	٣١٥.	٣٠٦٥	-	١٦٤.	١٦٣٠-١٤٧٥	١٤٦.	as. ١٣١٠ sy. ١٢٦٠	-	٧٩. ٧٢.
lg	γ -Br	٣١٣.	٣٠٤٥	-	١٦٧.	١٦١٠-١٤٦٠	١٤٤٥	as. ١٣١٥ sy. ١٢٢٠	-	٧٦.
lh	β -Br	٣١٨.	٣٠٢٥	-	١٦٤٥	١٦٠٠-١٤٧٠	١٤٤٠	as. ١٣١٠ sy. ١٢٣٠	-	٧٤.

li	ε-Br	٣٢٠٠	٣٠٠٠	-	١٦٨٠	١٥٩٥-١٤٦٠	١٤٤٥	as. ١٣٠٠ sy. ١٢٢٥	-	٨٢٥
lj	ε-NMe _٢	٣١٣٠	٢٩٤٥	as. ٢٨٥٠ sy. ٢٧٥٥	١٦٦٠	١٦٠٠-١٤٣٥	١٤١٥	as. ١٣٧٥ sy. ١٢٤٠	as. ١٣٦٠ sy. ١٣٢٠	٨٢٥

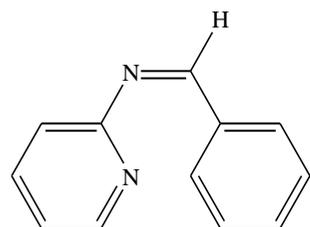


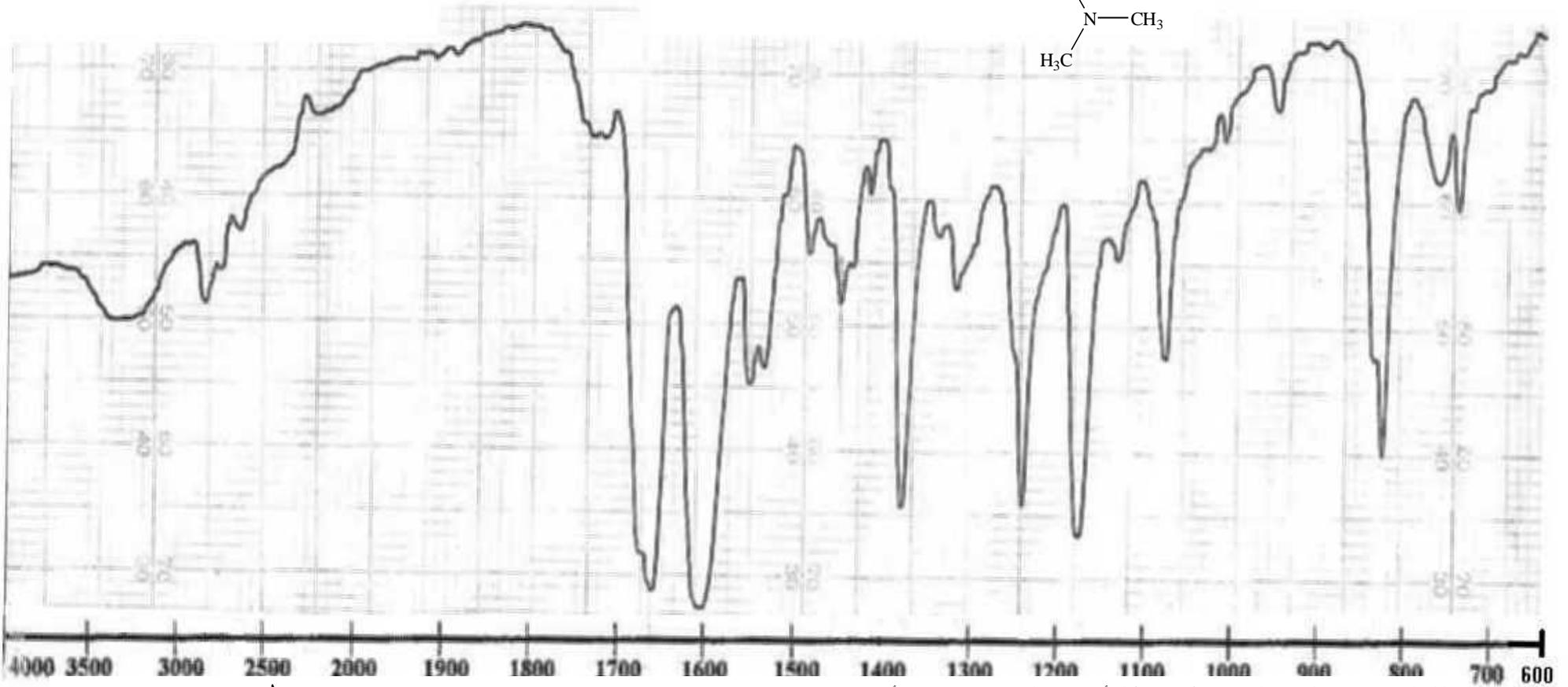
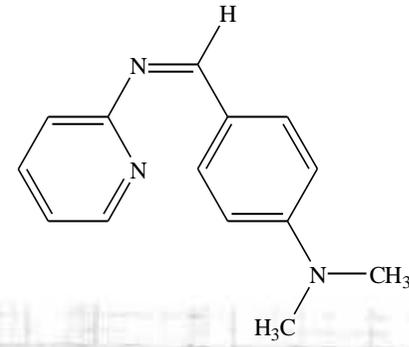
الجدول (٧-٣) حزم امتصاص IR لـ *N*-بنزليدين بيريدين-٤-أمين (cm^{-1})

Comp.	R	ν N=C-H arom.	ν C=C-H arom.	ν C-H aliph.	ν C=N imine	ν C=C arom.	δ C-H arom.	ν C-N arom.	ν N-C aliph.	γ C-H disubst.
lk	H	٣١٦٠	٣٠٨٠	-	١٦٥٥	١٦٢٠-١٤٨٠	١٤٣٥	as. ١٢٩٠	-	٨١٥ ٧٢٠

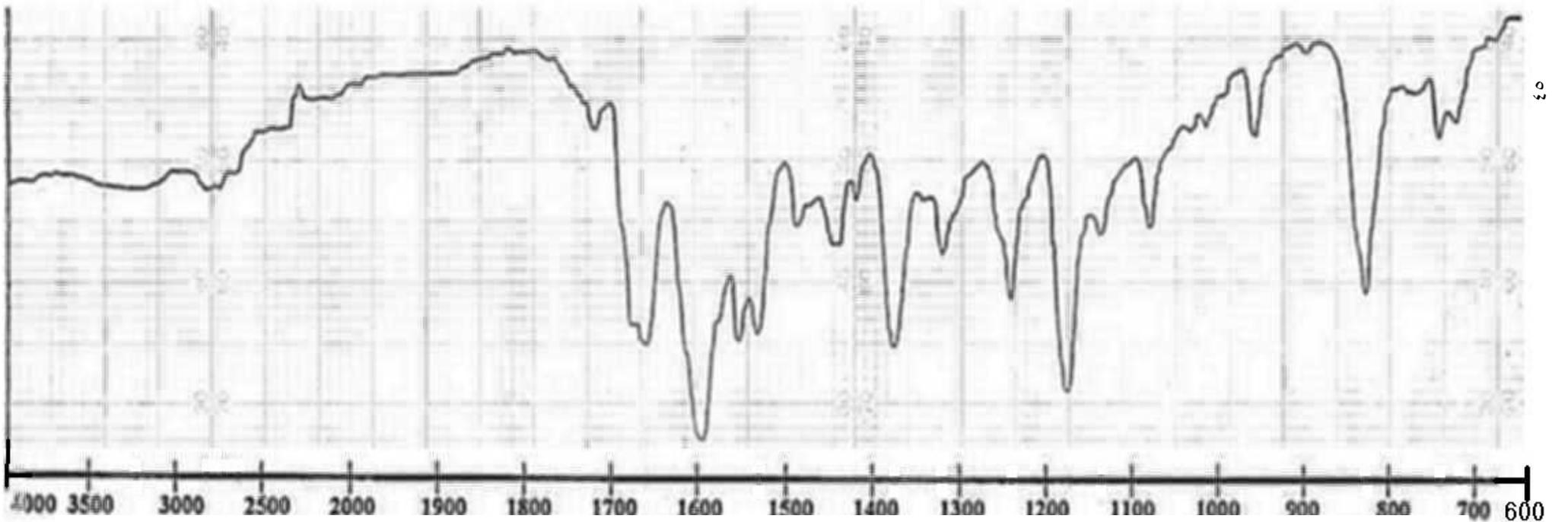
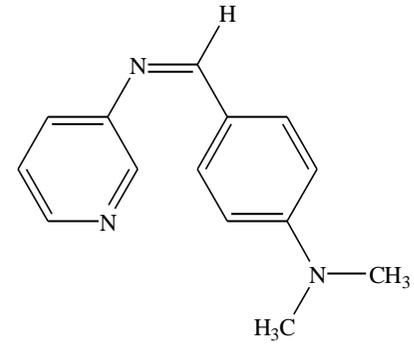
								sy. 1240		
II	γ-Br	3140	3.40	-	167.	16.0-1460	140.	as. 1300 sy. 1230	-	770
Im	γ-Br	3170	3.2.	-	160.	16.0-146.	144.	as. 1300 sy. 122.	-	740
In	ε-Br	3230	3.3.	-	1670	161.-147.	1440	as. 1300 sy. 123.	-	83.
Io	ε-NMe _γ	312.	296.	as. 280. sy. 2770	167.	161.-144.	1420	as. 139. sy. 120.	as. 1360 sy. 130.	840



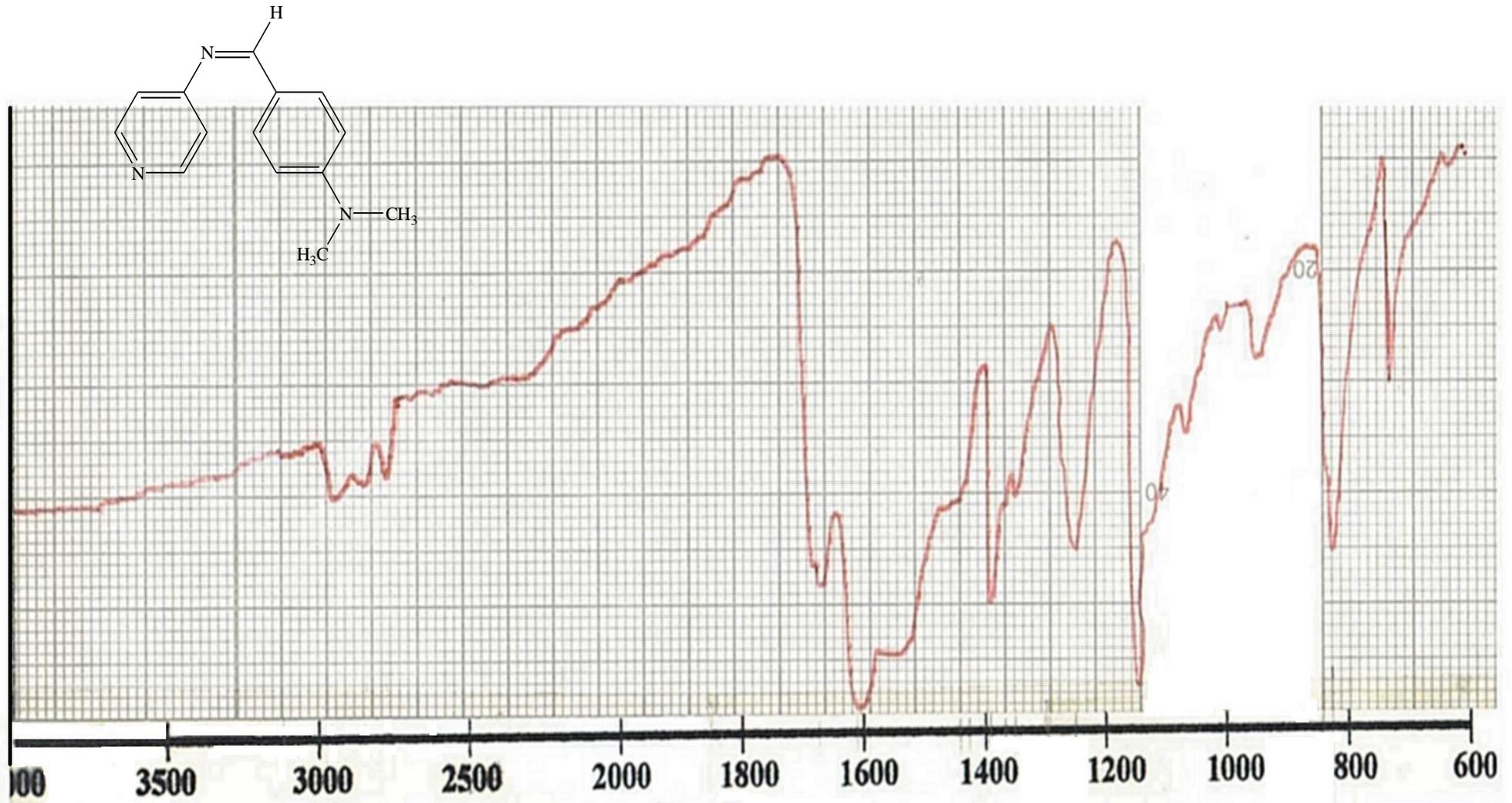




الشكل (٢-٣) طيف IR لـ *N*-٤-ثنائي ميثيل أمينوبنزيليدين بيريدين-٢-أمين (Ie) (cm^{-1}) .



الشكل (٣-٣) طيف IR لـ *N*-٤-ثنائي ميثيل أمينوبنزيليدين بيريدين-٣-أمين (*N*-٤-dimethylaminobenzylidene pyridine-٣-amine) (cm^{-1}).

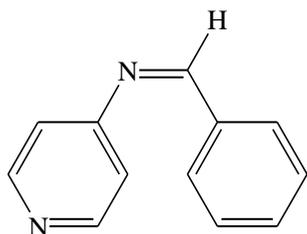


الشكل (٤-٣) طيف IR لـ *N*-٤-ثنائي مثيل أمينوبنزيليدين بيريدين-٤-أمين (Io) N -٤-dimethylaminobenzylidene pyridine-٤-amine (cm^{-1}).

<p>208, 270</p> <p>299, 380</p>		<p>202, 277</p> <p>304, 383</p>		<p>247, 260</p> <p>300, 380</p>	
<p>208, 240</p> <p>208, 280</p> <p>304, 418</p>	ll	<p>223, 233</p> <p>202, 273</p> <p>300, 336</p>	lg	<p>208, 237</p> <p>204, 271</p> <p>300, 472</p>	lb
<p>217, 234</p> <p>204, 273</p> <p>329, 363</p>	lm	<p>219, 231</p> <p>247, 282</p> <p>323, 342</p>	lh	<p>212, 239</p> <p>240, 260</p> <p>301, 360</p>	lc
<p>221, 242</p> <p>264, 287</p> <p>312, 370</p>	ln	<p>212, 230</p> <p>260, 289</p> <p>301</p>	li	<p>218, 240</p> <p>208, 280</p> <p>323, 380</p>	ld
<p>213, 243</p> <p>272</p>	lo	<p>208, 239</p> <p>270</p>	lj	<p>213, 243</p> <p>268</p>	le

٣٤٥, ٣٧١		٣٤٢, ٣٧٧		٣٢١, ٣٨٣	
----------	--	----------	--	----------	--

الجدول (٩-٣) حزم امتصاص FTIR لـ *N*-بنزليدين بيريدين-٤-أمين (Ik) (cm^{-1}) :

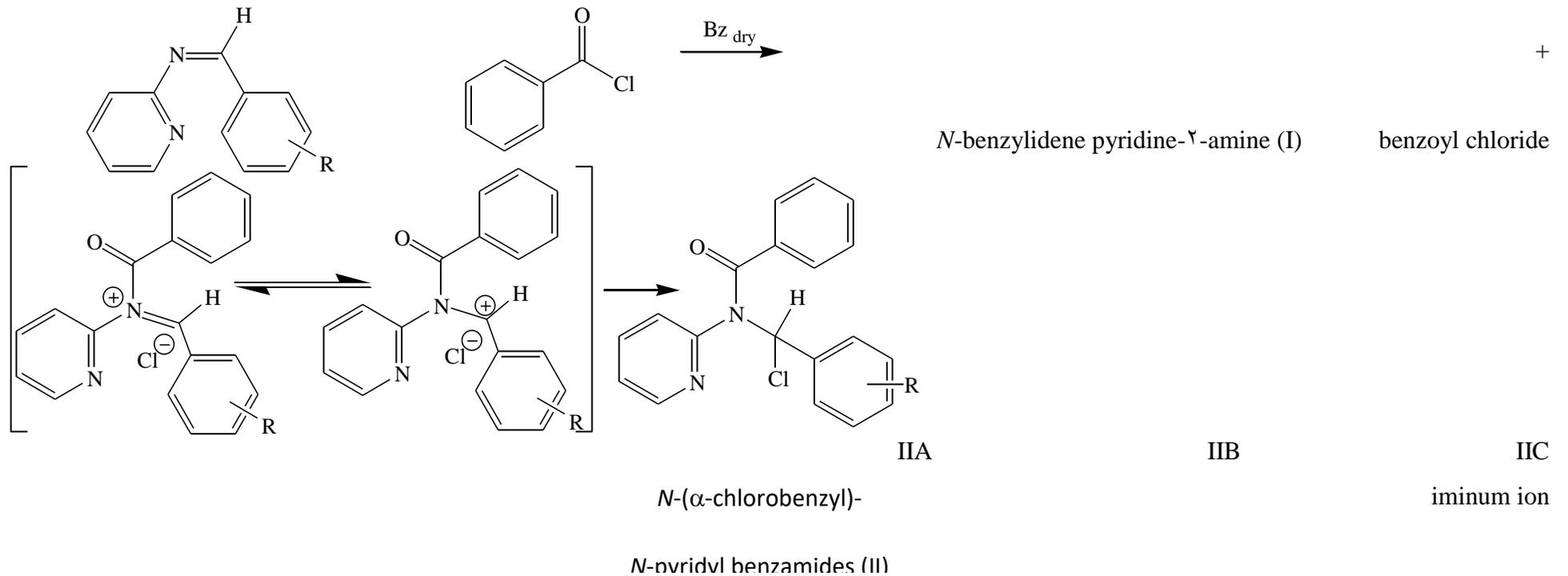


Comp.	ν N=C-H arom.	ν C=C-H arom.	ν C=N imine	ν C=C arom.	δ C-H arom.	ν C-N arom.	γ C-H disubst.
Ik	٣١٥٥.٦	٣٠٧٤.١	١٦٥٤.٦	١٦١٠.٢-١٤٥٠	١٤٣٥.٢	as. ١٢٦٩.١ sy. ١٢١١.٢	٨٢٣.٥ ٧٥١.٩

٢-٣ مركبات *N*-(α -كلوروبنزيل)-*N*-بيريديل بنزأميدات

N-(α -chlorobenzyl)-*N*-pyridyl benzamides (II):

قواعد شيف كواشف باحثة عن النواة nucleophilic وقواعد ضعيفة^(٥٧)، فهي لا تتفاعل مع هاليدات الألكيل وهاليدات الأليل وهاليدات البنزيل ولكنها تتفاعل بسهولة مع هاليدات الحوامض الكربوكسيلية، لتعطي *N*-(α -chlorobenzyl)-*N*-pyridyl benzamides (II) بمنتوج جيد بحسب ميكانيكية التفاعل الآتية^(٥٧):



لقد أمكن تتبع سير التفاعل باختفاء حزمة امتصاص ($-N=C<$) عند 1640 سم^{-1} وظهور حزمة امتصاص ($C-Cl$) عند 685 سم^{-1} وحزمة امتصاص ($C-N<$) عند 1530 سم^{-1} في أطياف IR. ويعتقد بأن التفاعل يثار بهجوم نيتروجين مجموعة الأزوميثين على مجموعة كربونيل هاليد الحامض، مكوناً أيون الإيمينيوم IIA الذي يمكن تمثيله بالتركيب IIB أيضاً. كلا التركيبين IIA و IIB غير مفضلين، لأن ذرة النيتروجين موجبة الشحنة في IIA وذرة الكربون موجبة الشحنة في IIB ترتبطان بثلاث مجاميع ساحبة للإلكترونات، ولذلك يتداعى أي منهما ليعطي الهاليد التساهمي IIC وهو التركيب الأكثر استقراراً.

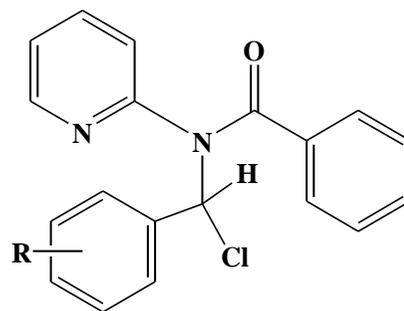
تم تثبيت نقاط الانصهار هذه النواتج IIC المحضرة، كما شخصت بتحليل العناصر الجداول (١٠-٣ - ١٢-٣)، وبأطياف IR الجداول (١٣-٣ - ١٥-٣) والأشكال (٥-٣ - ٧-٣)، وبأطياف UV-Vis الجدول (١٦-٣)، وبطيف FTIR للمركب IIj الجدول (١٧-٣).

تم تتبع التفاعل طيفياً بأطياف IR وذلك بظهور حزمة امتصاص ($C-Cl$) عند $755-685 \text{ سم}^{-1}$ ، وحزمة امتصاص ($>C=O$) عند $1720-1660 \text{ سم}^{-1}$ ، وحزمة امتصاص ($C=C-H$) عند $2985-2925 \text{ سم}^{-1}$ ، واختفاء حزمة امتصاص ($-N=C<$) عند $1685-1640 \text{ سم}^{-1}$ ، الجداول (١٣-٣ - ١٥-٣) والأشكال (٣-٥ - ٧-٣).

وأظهرت أطياف UV-Vis للبنزأميدات المحضرة قمم الامتصاص ($239-227$) نانومتر للانتقالات الإلكترونية $\pi^* \rightarrow \pi$ لحلقة البنزين، وقيم الامتصاص ($265-245$) نانومتر للانتقالات الإلكترونية $\pi^* \rightarrow n$ لحلقة البنزين، وقيم الامتصاص ($314-303$) نانومتر للانتقالات الإلكترونية $\pi^* \rightarrow \pi$ لحلقة البيريدين، وقيم الامتصاص ($383-332$) نانومتر للانتقالات الإلكترونية $\pi^* \rightarrow n$ لحلقة البيريدين الجدول (١٦-٣).

جدول (١٠-٣) الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر لـ *N*-(α -كلوروبنزيل)-*N*-(٢-بيريد-٢-يل بنزأميدات

:chlorobenzyl)-*N*-pyrid-٢-yl benzamides

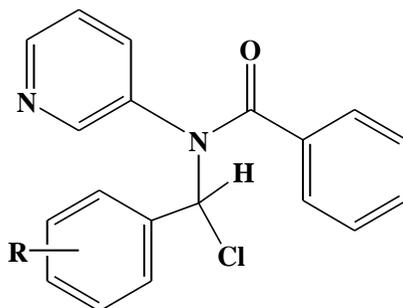


N%	H%	C%	(CHN)	مذيب إعادة البلورة	اللون	نقطة الانصهار م°	المنتوج %	R	الصيغة الجزيئية	المركب
٨.٦٨	٤.٦٨	٧٠.٧٠	المحسوب	Ethanol ٥٠%	أبيض	١٠٢-١٠٤	٩٧	H	C ₁₉ H ₁₅ ON ₂ Cl	IIa
٨.٥١	٥.٠٨	٧٠.٥١	العملي							
٦.٩٧	٣.٥١	٥٦.٨١	المحسوب	Ethanol ٥٠%	أصفر فاتح	٩٦	٨٠	٢-Br	C ₁₉ H ₁₄ ON ₂ ClBr	IIb
٧.٠٥	٣.٧٠	٥٧.٠٩	العملي							
٦.٩٧	٣.٥١	٥٦.٨١	المحسوب	Ethanol ٥٠%	أبيض	١٠٧-١٠٨	٤٩	٣-Br	C ₁₉ H ₁₄ ON ₂ ClBr	IIc
٦.٨١	٣.٧٠	٥٦.٥٣	العملي							
٦.٩٧	٣.٥١	٥٦.٨١	المحسوب	Ethanol ٥٠%	أبيض لامع	٨٨	٥٦	٤-Br	C ₁₉ H ₁₄ ON ₂ ClBr	II d

٦.٨١	٣.٦٦	٥٦.٦٩	العملي							
١١.٤٩	٥.٥١	٦٨.٩٤	المحسوب	Ethanol + Acetone	أصفر فاتح	١٠١	٩٢	٤-NMe _٢	C _{٢١} H _{٢٠} ON _٢ Cl	Ile
١١.٢٩	٥.٩٩	٦٩.٠٨	العملي							

الجدول (١١-٣) الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر ل-N-(٢-كلوروبنزيل)-N-(٣-بيريد-٣-يل بنزأميدات

:(α -chlorobenzyl)-N-pyrid-٣-yl benzamides

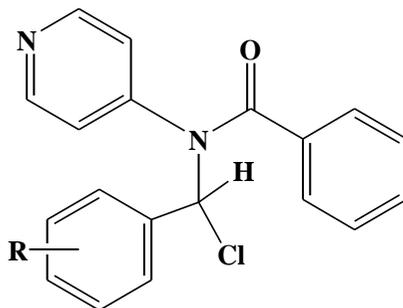


N%	H%	C%	(CHN)	مذيب إعادة البلورة	اللون	نقطة الانصهار م°	المنتوج %	R	الصيغة الجزيئية	المركب
٨.٦٨	٤.٦٨	٧٠.٧٠	المحسوب	Ethanol ٥٠%	رمادي فاتح	٩٦-٩٧	٤٣	H	C _{١٩} H _{١٥} ON _٢ Cl	IIf
٨.٤٧	٥.٠٠	٧٠.٤٥	العملي							
٦.٩٧	٣.٥١	٥٦.٨١	المحسوب	Ethanol ٥٠%	أصفر فاتح	١٠١-١٠٣	٥٤	٢-Br	C _{١٩} H _{١٤} ON _٢ ClBr	Ilg
٧.١٥	٣.٣٩	٥٦.٩٩	العملي							

٦.٩٧	٣.٥١	٥٦.٨١	المحسوب	Ethanol + Acetone	أبيض لامع	١١٠-١١٢	٩٥	٣-Br	C ₁₉ H ₁₄ ON ₇ ClBr	Iih
٦.٨٠	٣.٧١	٥٦.٦٢	العملي							
٦.٩٧	٣.٥١	٥٦.٨١	المحسوب	Ethanol ٥٠%	فضي	١٧٩-١٨٠	٦٣	٤-Br	C ₁₉ H ₁₄ ON ₇ ClBr	Iii
٦.٨٩	٣.٤٣	٥٦.٩٧	العملي							
١١.٤٩	٥.٥١	٦٨.٩٤	المحسوب	Ethanol + Acetone	أصفر فاتح	١٠٤-١٠٦	٩٣	٤-NMe ₂	C ₂₁ H ₂₀ ON ₇ Cl	Iij
١١.٢٦	٥.٣٣	٦٩.٣٩	العملي							

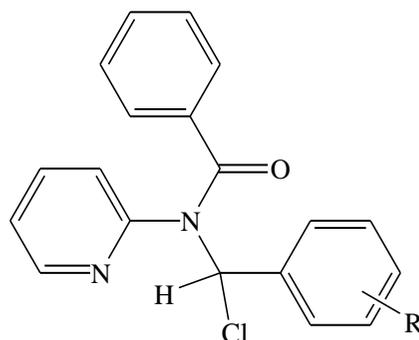
الجدول (٣-١٢) الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر ل-*N*-(α -كلوروبنزيل)-*N*-بيريد-٤-يل بنزاميدات (α -*N*-

:chlorobenzyl)-*N*-pyrid-٤-yl benzamides



N%	H%	C%	(CHN)	مذيب إعادة البلورة	اللون	نقطة الانصهار م	المنتوج %	R	الصيغة الجزيئية	المركب
٨.٦٨	٤.٦٨	٧٠.٧٠	المحسوب	Ethanol ٥٠%	أصفر فاتح	١٠٩	٧٦	H	C _{1٩} H _{1٥} ON _٢ Cl	IIk
٨.٨٨	٤.٥٦	٧٠.٩١	العملي							
٦.٩٧	٣.٥١	٥٦.٨١	المحسوب	Ethanol ٥٠%	أبيض	١١٦-١١٧	٥٤	٢-Br	C _{1٩} H _{1٤} ON _٢ ClBr	III
٧.٠٩	٣.٦٤	٥٦.٧٣	العملي							
٦.٩٧	٣.٥١	٥٦.٨١	المحسوب	Ethanol ٥٠%	أصفر فاتح	٩٦-٩٧	٤١	٣-Br	C _{1٩} H _{1٤} ON _٢ ClBr	IIIm
٦.٨٢	٣.٨١	٥٦.٤٢	العملي							
٦.٩٧	٣.٥١	٥٦.٨١	المحسوب	Ethanol ٥٠%	أبيض	١٦٩	٦٧	٤-Br	C _{1٩} H _{1٤} ON _٢ ClBr	IIIn
٦.٧٨	٣.٣٩	٥٦.٦٩	العملي							

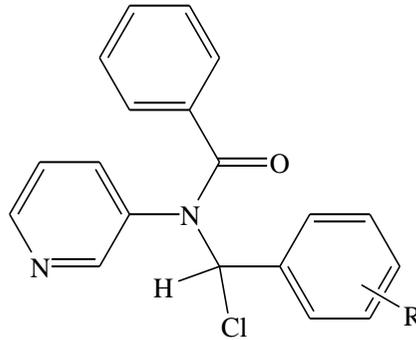
١١.٤٩	٥.٥١	٦٨.٩٤	المحسوب	Ethanol + Acetone	أصفر لامع	١٢١	٩٥	٤-NMe ₂	C ₂₁ H ₂ ON _r Cl	lio
١١.٢٤	٥.٩٣	٦٩.٥١	العملي							



الجدول (٣-١٣) حزم امتصاص IR لـ *N*-(α -كلوروبنزيل)-*N*-بيريد-٢-يل بنزأميدات *N*-(α -chlorobenzyl)-*N*-pyrid-٢-yl benzamides (cm^{-1}):

Comp.	R	ν N=C-H arom.	ν C=C-H arom.	ν C=C-H benzoyl	ν C-H aliph.	ν C=O ٣ ^o amide	δ Bz-C=O ٣ ^o amide	ν C-N arom.	γ C-H disubst.	ν C-Cl aliph.
Ila	H	٣٠٦٠	٣٠٢٥	٢٩٦٥	-	١٦٧٠	١٣٩٠	as. ١٣١٥ sy. ١٢٩٠	٨٣٠ ٧٦٠	٧١٥

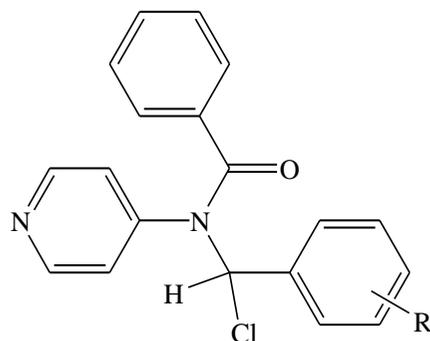
IIb	γ-Br	3.7.	3.1.	2970	-	167.	141.	as. 134. sy. 129.	84.	740
IIc	γ-Br	3.9.	3.0.	294.	-	168.	143.	as. 134. sy. 130.	82.	72.
II d	ξ-Br	3.70	3.00	298.	-	167.	140.	as. 1330 sy. 1290	80.	72.
IIe	ξ-NMeγ	3.7.	3.2.	2900	as. 2880 sy. 2800	168.	1390	as. 134. sy. 129.	81.	71.



الجدول (٣-١٤) حزم امتصاص IR لـ *N*-(α -كلوروبنزيل)-*N*-بيريد-٣-يل بنزاميدات (cm^{-1})

Comp.	R	ν N=C-H arom.	ν C=C-H arom.	ν C=C-H benzoyl	ν C-H aliph.	ν C=O ٣ ^o amide	δ Bz-C=O ٣ ^o amide	ν C-N arom.	γ C-H disubst.	ν C-Cl aliph.
II f	H	٣٠٧٠	٣٠٢٥	٢٩٧٥	-	١٦٨٥	١٣٧٠	as. ١٣٣٥ sy. ١٢٩٥	٨٦٠ ٨١٠	٦٨٥
II g	γ -Br	٣٠٦٥	٣٠١٠	٢٩٧٠	-	١٦٧٥	١٤٠٠	as. ١٣٤٠ sy. ١٢٩٠	٨٣٠	٧٤٥
II h	β -Br	٣٠٨٠	٣٠١٠	٢٩٢٥	-	١٦٩٠	١٤٣٠	as. ١٣٥٠	٨١٠	٧١٥

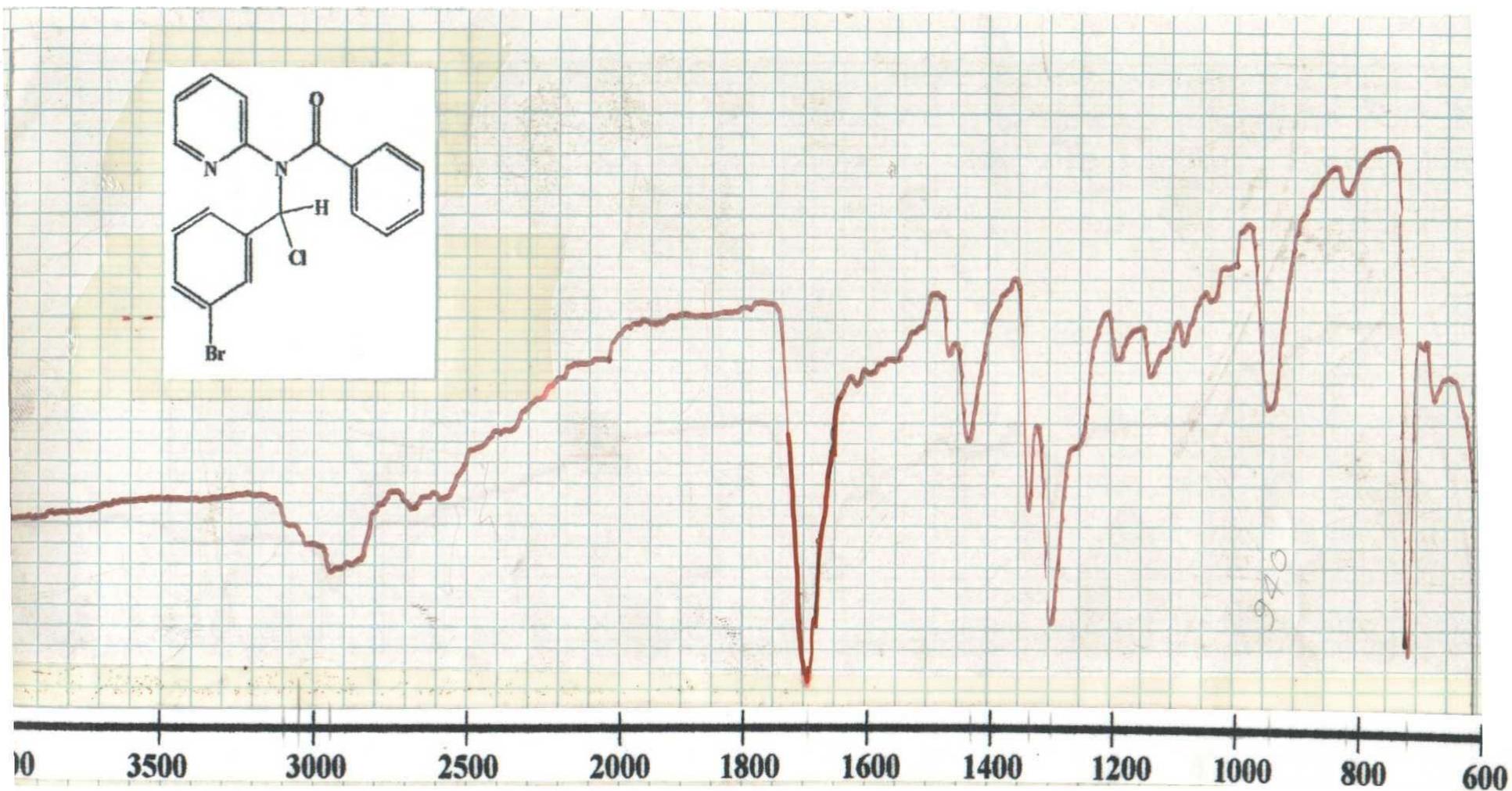
								sy. 1310		
III	ξ-Br	3070	3020	2980	-	1680	1390	as. 1350 sy. 1310	820	720
IIj	ξ-NMeγ	3040	3020	2980	as. 2880 sy. 2790	1690	1420	as. 1320 sy. 1290	800	710



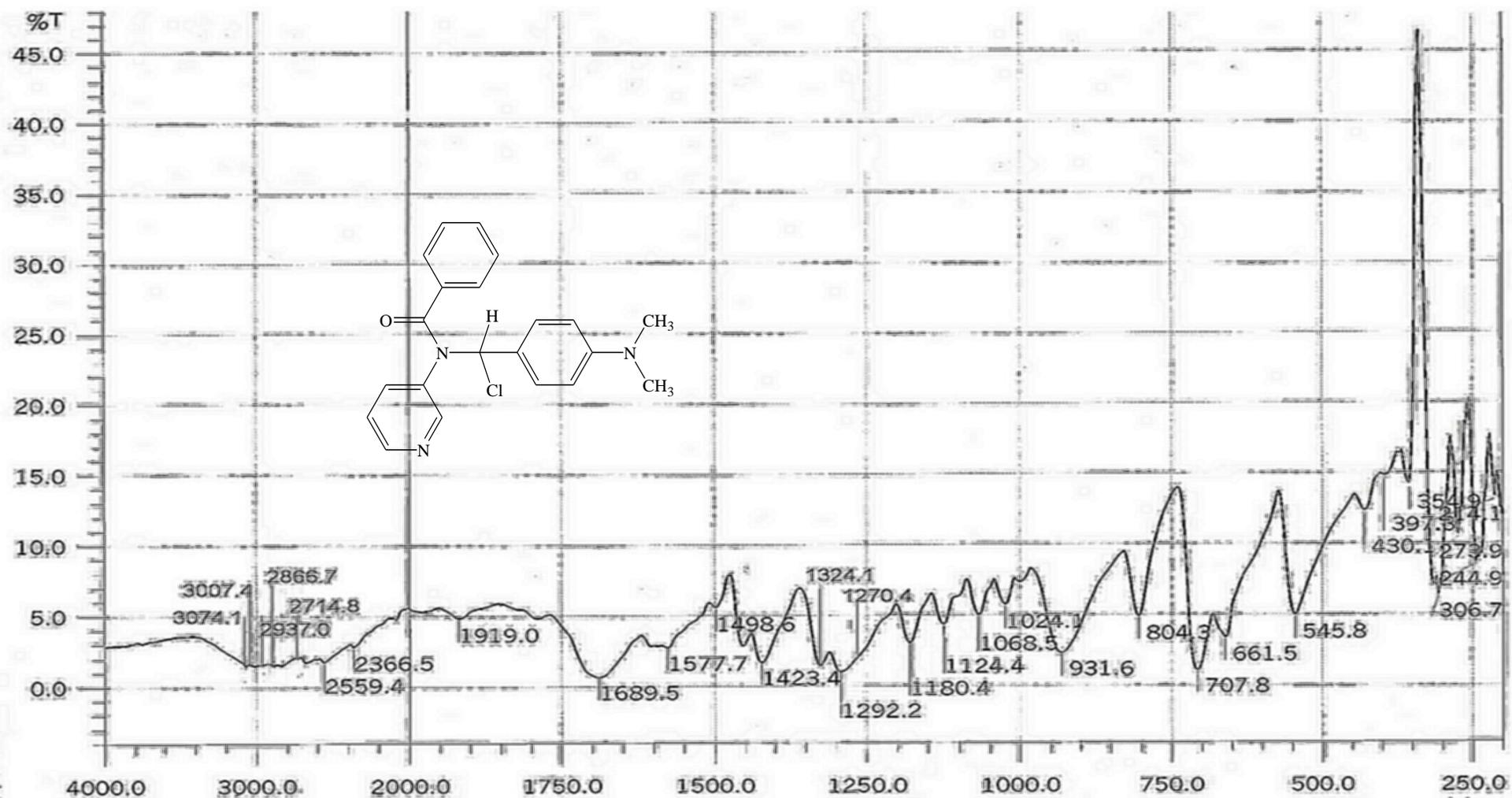
الجدول (١٥-٣) حزم امتصاص IR لـ *N*-(α-كلوروبنزيل)-*N*-بيريد-٤-يل بنزاميدات (cm^{-1}) *N*-(α-chlorobenzyl)-*N*-pyrid-4-yl benzamides

Comp.	R	ν N=C-H	ν C=C-H	ν C=C-H	ν C-H	ν C=O	δ Bz-C=O	ν C-N	γ C-H	ν C-Cl
-------	---	---------	---------	---------	-------	-------	----------	-------	-------	--------

		arom.	arom.	benzoyl	aliph.	3° amide	3° amide	arom.	disubst.	aliph.
IIk	H	3.90	3.1.	2960	-	166.	1340	as. 1300 sy. 126.	800 76.	69.
III	γ-Br	3.8.	3.0.	2960	-	169.	1390	as. 1300 sy. 1310	840	700
IIIm	γ-Br	3.7.	3.0.	290.	-	1680	142.	as. 1340 sy. 1300	820	73.
IIIn	ξ-Br	3.6.	3.1.	2980	-	1670	140.	as. 1330 sy. 1290	83.	72.
IIo	ξ-NMeγ	3.70	3.0.	296.	as. 288. sy. 281.	168.	139.	as. 1330 sy. 1290	82.	730

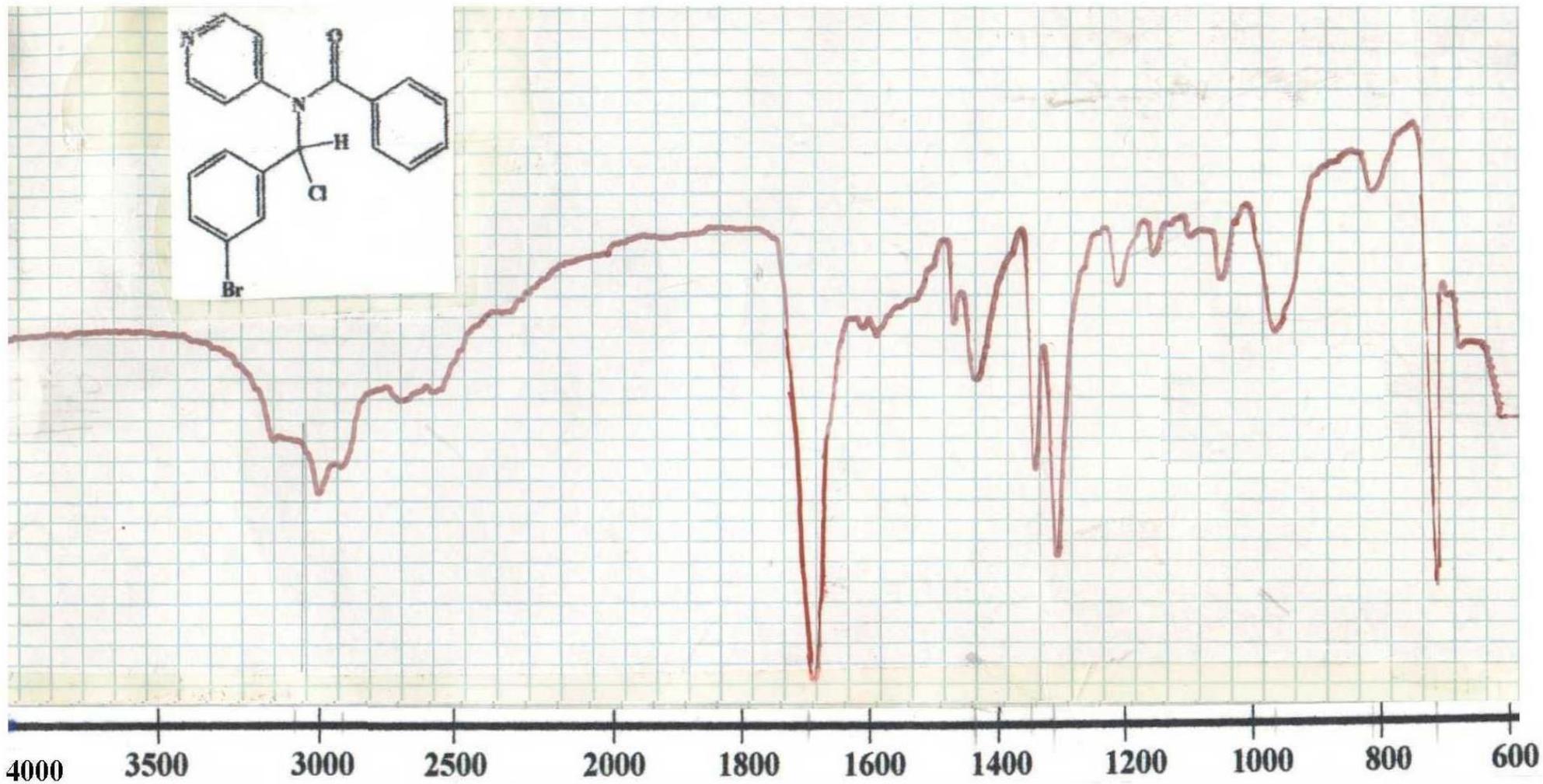


الشكل (٥-٣) طيف IR لـ *N*-(α -كلورو-٣-بروموبنزيل)-*N*-بيريد-٢-يل بنزأميد (IIc) (cm^{-1}).



الشکل (۶-۳) طیف FTIR لـ *N*-(α -کلورو- ϵ -ثنائي ميثيل أمينوبنزيل)-*N*-پیرید-۳-یل بنزامید *N*-(α -chloro- ϵ -dimethylaminobenzyl)-*N*-pyrid-3-yl benzamide

(IIj) (cm⁻¹).



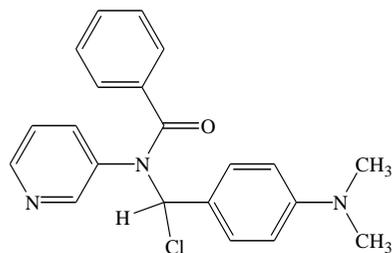
الشكل (٧-٣) طيف IR لـ *N*-(α -كلورو- β -بروموبنزيل)-*N*-پيريد-٤-يل بنزأميد (IIc) (cm^{-1}).

الجدول (١٦-٣) قيم امتصاص UV-Vis لـ *N*-(α -كلوروبنزيل)-*N*-بيريديل بنزاميدات (II) في الميثانول:

λ_{\max} nm	المركب	λ_{\max} nm	المركب	λ_{\max} nm	المركب
٢٢٨	IIk	٢٣٧	IIf	٢٢٧	IIa
٢٥٧, ٢٧١		٢٥٦		٢٦٣, ٢٨٠	
٣٣٥		٣٤٧		٣٣٢	
٢٢٨	III	٢٣٤	IIg	٢٣٠	IIb
٢٣٧		٢٥٨		٢٥١	
٣٥٩		٢٧٢		٢٦٣	
٢٢٧, ٢٣٧	IIm	٢٣٥	IIh	٢٢٧	IIc
٢٧١		٢٥٨		٢٤٥, ٢٥٨	
٣١٤		٢٧١		٣٤٣	
٢٣٧	IIl	٢٣٩	IIi	٢٢٧	IId
٢٧٠		٣٠٧		٢٦٤, ٢٧٩	
٣٦١		٣٨٣		٣٣٤	

٢٣١		٢٣٦		٢٣٠	
٢٥٧, ٢٧٢	llo	٢٥٧, ٢٧١	llj	٢٦٥, ٢٧١	lie
٣٠٣, ٣٤٦		٣٥٧		٣٥٩	

الجدول (١٧-٣) حزم امتصاص FTIR لـ *N*-(α -كلورو- ϵ -ثنائي مثيل أمينوبنزيل)-*N*-بيريد-٣-يل بنزأמיד *N*-(α -chloro- ϵ -dimethylaminobenzyl)-*N*-pyrid-3-yl benzamide (IIj)



:(cm⁻¹) benzamide (IIj)

Comp.	ν N=C-H arom.	ν C=C-H arom.	ν C=C-H benzoyl	ν C-H aliph.	ν C=O 3 ^o amide
llj	٣٠٧٤.١	٣٠٠٧.٤	٢٩٣٧.٠	as. ٢٨٦٦.٧	١٦٨٩.٥

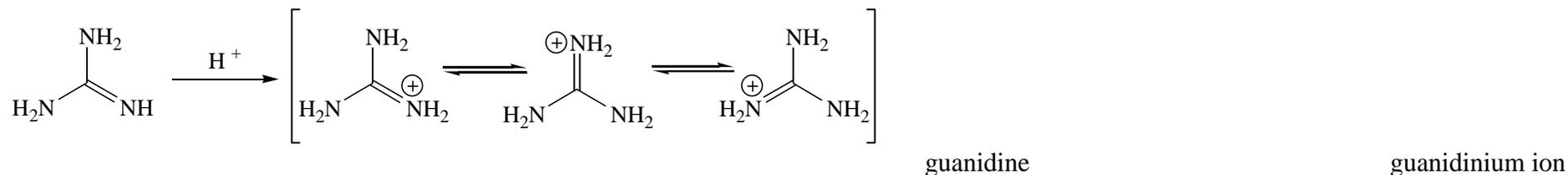
				sy. ٢٧١٤.٨	
δ Bz-C=O	ν C-N	ν N-C	ν C-H	ν C-Cl	
٣ ^o amide	arom.	aliph.	disubst.	aliph.	
١٤٢٣.٤	as. ١٣٢٤.١ sy. ١٢٩٢.٢	as. ١٢٧٠.٤ sy. ١١٨٠.٤	٨٠٤.٣	٧٠٧.٨	

٣-٣ مركبات *N*-بنزويل-*N*-بيريديل أمينوبنزويل جوانيديين

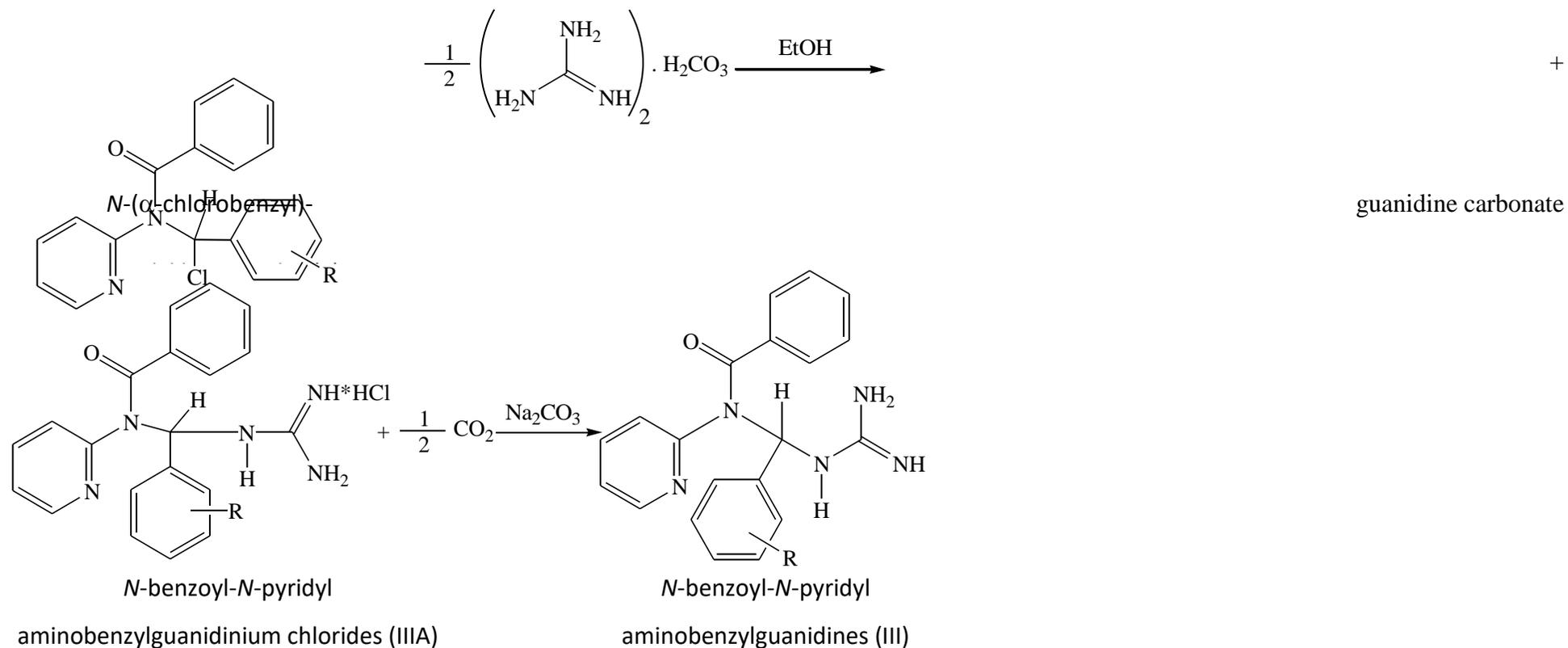
N-benzoyl-*N*-pyridyl aminobenzylguanidines (III):

يعد الجوانيديين من القواعد العضوية القوية، حيث إن $pK_a=13.65$ والسبب هو تماثل توزيع الشحنة الموجبة لأيون الجوانيدينيوم، وانتشارها في الوقت

نفسه بالتساوي^(٤٣):



كما يعد كاشفاً باحثاً عن النواة nucleophilic تجاه مركبات $N-(\alpha\text{-chlorobenzyl})\text{-}N\text{-pyridyl benzamides}$ (II) في الإيثانول المطلق، لتعطي $N\text{-benzoyl-}N\text{-pyridyl aminobenzylguanidinium chlorides}$ (IIIA) التي تتحرر من الهيدروكلوريدات بمعالجتها بكربونات الصوديوم Na_2CO_3 ٢% لتعطي $N\text{-benzoyl-}N\text{-pyridyl aminobenzylguanidines}$ (III)



تم تتبع التفاعل باختفاء حزمة امتصاص (C-Cl) عند 685 سم⁻¹، وظهور حزمة امتصاص (<H-N=C) عند 1630 سم⁻¹ وحزمة امتصاص (-NH₂) عند 1545 سم⁻¹ في أطياف IR.

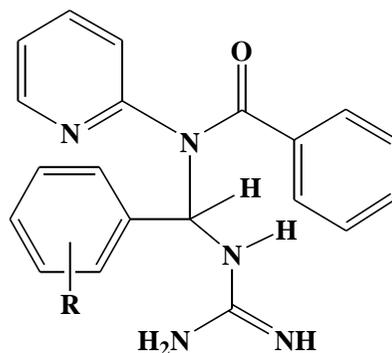
كما تم تثبيت نقاط انصهار مركبات الجوانيديين المحضرة، وتشخيصها بتحليل العناصر الجداول (3-18 - 3-20)، وبأطياف IR الجداول (3-21 - 3-23)، وبأطياف UV-Vis. الجدول (3-24)، وبطيقي FTIR للمركبين IIIc وIII d الجدول (3-25).

أظهرت أطياف IR للمركبات المحضرة حزمة امتصاص (-NH₂)^o amine عند 1620-1545 سم⁻¹، وحزمة امتصاص (-NH₂)^o amine غير المتناظرة عند 3400-3320 سم⁻¹ وحزمة امتصاص (-NH₂)^o amine المتناظرة عند 3540-3400 سم⁻¹، واختفاء حزمة امتصاص (C-Cl) عند 685-755 سم⁻¹، الجداول (3-21 - 3-23) والأشكال (3-8 - 3-11).

كما أظهرت أطياف UV-Vis. لتلك المشتقات قمم الامتصاص (239-225) نانومتر للانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ لحلقة البنزين، و قمم الامتصاص (269-240) نانومتر للانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ للمجموعة (<H-N=C)⁽⁸⁷⁾، و قمم الامتصاص (308-272) نانومتر للانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ لحلقة البيريدين، و قمم الامتصاص (366-327) نانومتر للانتقالات الإلكترونية $n \rightarrow \pi^*$ لحلقة البيريدين⁽⁸⁹⁾ الجدول (3-24).

الجدول (٣-١٨) الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر ل-N-بنزويل-N-بيريد-٢-يل أمينوبنزيل جوانيدين -N-benzoyl-

:N-pyrid-٢-yl aminobenzylguanidines



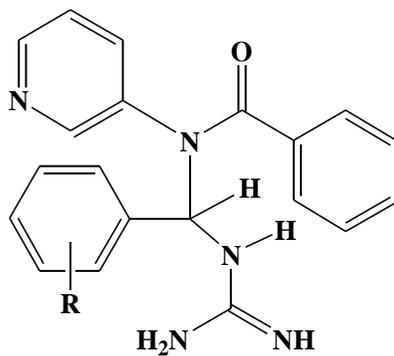
N%	H%	C%	(CHN)	مذيب إعادة البلورة	اللون	نقطة الانصهار م°	المنتوج %	R	الصيغة الجزيئية	المركب
٢٠.٢٨	٥.٥٥	٦٩.٥٥	المحسوب	Ethanol + Acetone	أبيض	٢١٠-٢١٢	٨٧	H	C _{٢٠} H _{١٩} ON _٥	IIIa
٢٠.١٠	٥.٦٩	٦٩.٤٠	العملي							
١٦.٥١	٤.٢٨	٥٦.٦١	المحسوب	Ethanol + Acetone	أصفر فاتح	decomp. ٢٣٠	٧٦	٢-Br	C _{٢٠} H _{١٨} ON _٥ Br	IIIb
١٦.٤٦	٤.٤٠	٥٦.٣٣	العملي							
١٦.٥١	٤.٢٨	٥٦.٦١	المحسوب	Ethanol + Acetone	أصفر فاتح	١٧٩-١٨١	٧٨	٣-Br	C _{٢٠} H _{١٨} ON _٥ Br	IIIc
١٦.٦٠	٤.٣٧	٥٦.٣٠	العملي							

١٦.٥١	٤.٢٨	٥٦.٦١	المحسوب	Ethanol + Acetone	أبيض	١٠٢	٧٣	٤-Br	C _٧ .H _{١٨} ON _٥ Br	III d
١٦.٦٠	٤.٣٤	٥٦.٧٠	العملي							
٢١.٦٤	٦.٢٣	٦٨.٠٢	المحسوب	Ethanol + Acetone	بني	decomp. ٢٧٥	٧١	٤-NMe _٢	C _{٢٢} H _{٢٤} ON _٦	III e
٢١.٤٥	٦.٣٥	٦٨.٢٠	العملي							

٣-يل أمينوبنزيل جوانيديين -N-benzoyl-

الجدول (٣-١٩) الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر ل-N-

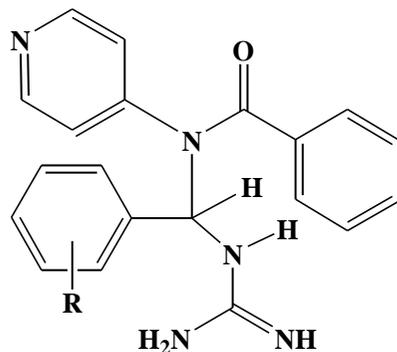
:N-pyrid-٣-yl aminobenzylguanidines



N%	H%	C%	(CHN)	مذيب إعادة البلورة	اللون	نقطة الانصهار م°	المنتوج %	R	الصيغة الجزيئية	المركب
٢٠.٢٨	٥.٥٥	٦٩.٥٥	المحسوب	Ethanol + Acetone	أصفر فاتح	١٠٦-١٠٨	٨٧	H	C _{٢٠} .H _{١٩} ON _٥	III f
٢٠.٠٩	٥.٦٨	٦٩.٣٣	العملي							
١٦.٥١	٤.٢٨	٥٦.٦١	المحسوب	Ethanol ٥٠%	أبيض	> ٣٠٠	٧٩	٢-Br	C _٧ .H _{١٨} ON _٥ Br	III g

١٦.٤٢	٤.٣٦	٥٦.٤٠	العملي							
١٦.٥١	٤.٢٨	٥٦.٦١	المحسوب	Ethanol ٥٠٪	بني	٢٠٢-٢٠٣	٨٩	٣-Br	C _٧ H _{١٨} ON _٥ Br	IIIh
١٦.٣٨	٤.٤٣	٥٦.٢٢	العملي							
١٦.٥١	٤.٢٨	٥٦.٦١	المحسوب	Ethanol ٥٠٪	أبيض	١٧٨-١٧٩	٧٣	٤-Br	C _٧ H _{١٨} ON _٥ Br	IIIi
١٦.٥٩	٤.٢٦	٥٦.٥٣	العملي							
٢١.٦٤	٦.٢٣	٦٨.٠٢	المحسوب	Ethanol + Acetone	أصفر فاتح	> ٣٠٠	٩٢	٤-NMe _٢	C _{٢٢} H _{٢٤} ON _٦	IIIj
٢١.٨٦	٦.١٤	٦٨.١٦	العملي							

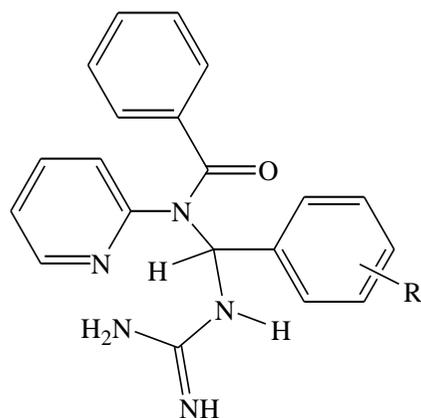
الجدول (٣-٢٠) الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل العناصر لـ *N*-بنزويل-*N*-بيريد-٤-يل أمينوبنزويل جوانيديين *N*-benzoyl-*N*-



:pyrid-٤-yl aminobenzylguanidines

N%	H%	C%	(CHN)	مذيب إعادة البلورة	اللون	نقطة الانصهار م°	المنتوج %	R	الصيغة الجزيئية	المركب
٢٠.٢٨	٥.٥٥	٦٩.٥٥	المحسوب	Ethanol ٥٠%	أبيض	> ٣٠٠	٩٤	H	C _{٢٠} H _{١٩} ON _٥	III k
٢٠.٣٩	٥.٦٢	٦٩.٤٣	العملي							
١٦.٥١	٤.٢٨	٥٦.٦١	المحسوب	Ethanol + Acetone	أصفر فاتح	> ٣٠٠	٧٤	٢-Br	C _{٢٠} H _{١٨} ON _٥ Br	III
١٦.٣٩	٤.٢١	٥٦.٧٠	العملي							
١٦.٥١	٤.٢٨	٥٦.٦١	المحسوب	Ethanol ٥٠%	أصفر فاتح	١٩٦-١٩٨	٨٧	٣-Br	C _{٢٠} H _{١٨} ON _٥ Br	III m
١٦.٦٦	٤.١٩	٥٦.٥٣	العملي							
١٦.٥١	٤.٢٨	٥٦.٦١	المحسوب	Ethanol ٥٠%	أبيض	١٤٩-١٥٠	٩١	٤-Br	C _{٢٠} H _{١٨} ON _٥ Br	III n

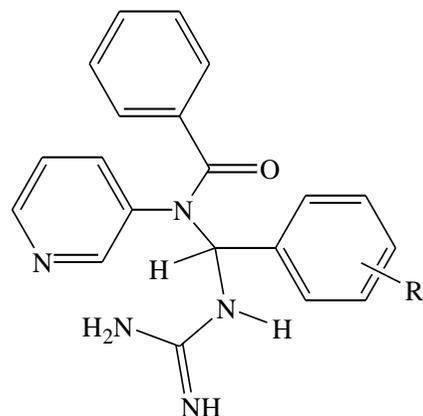
١٦.٤٧	٤.١٨	٥٦.٥٨	العملي							
٢١.٦٤	٦.٢٣	٦٨.٠٢	المحسوب	Ethanol + Acetone	بني	١٧٨-١٧٩	٩٦	٤-NMe _٢	C _{٢٢} H _{٢٤} ON _٦	IIIo
٢١.٥٥	٦.٣٤	٦٧.٩١	العملي							



الجدول (٣-٢) حزم امتصاص IR لـ *N*-بنزويل-*N*-بيريد-٢-يل أمينوبنزيل جوانيدين (cm^{-1}) :

Comp.	R	ν -NH _٢ amine 1°	ν N=C-H arom.	ν C=C-H arom.	ν C=C-H benzoyl	ν C-H aliph.	ν C=O ٣° amide	ν C=NH arom.	δ -NH _٢ amine 1°	ν C-H aliph.	δ Bz-C=O ٣° amide
IIIa	H	as. ٣٥٢٠	٣٢٢٠	٣٠٥٠	٣٠٠٠	-	١٦٥٠	١٦٣٠	١٦٢٠	١٤٤٥	١٣٨٠

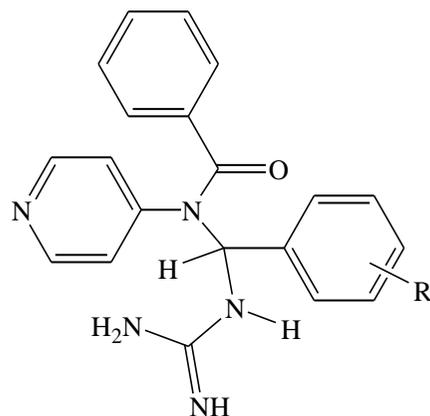
		sy. ۳۳۶.									
IIIb	γ-Br	as. ۳۴۷. sy. ۳۳۸.	۳۱۲.	۳.۶.	۳.۲.	-	۱۶۸.	۱۶۰.	۱۶۰.	۱۴۲.	۱۳۹.
IIIc	γ-Br	as. ۳۴۰. sy. ۳۴۰.	۳۲۱.	۳.۸.	۳.۲.	-	۱۶۷.	۱۶۲۰	۱۰۹۰	۱۴۶۰	۱۳۸.
III d	ε-Br	as. ۳۴۳. sy. ۳۳۶.	۳۱۹.	۳.۶.	۳.۲.	-	۱۶۹۰	۱۶۳.	۱۶۱.	۱۴۶.	۱۳۳.
IIIe	ε-NMe _γ	as. ۳۴۴. sy. ۳۳۸.	۳۲۶.	۳۱.۰.	۳.۴.	as. ۲۹۰. sy. ۲۸۰.	۱۶۹.	۱۶۴.	۱۰۹.	۱۴۰.	۱۳۷۰



الجدول (٢٢-٣) حزم امتصاص IR لـ *N*-بنزويل-*N*-بيريد-٣-يل امينوبنزيل جوانيديين $:(\text{cm}^{-1})$ *N*-benzoyl-*N*-pyrid-٣-yl aminobenzylguanidines

Comp.	R	ν -NH ₂ amine 1°	ν N=C-H arom.	ν C=C-H arom.	ν C=C-H benzoyl	ν C-H aliph.	ν C=O 3° amide	ν C=NH arom.	δ -NH ₂ amine 1°	ν C-H aliph.	δ Bz-C=O 3° amide
III f	H	as. ٣٤٣٠ sy. ٣٣٥٠	٣٢٢٠	٣٠٥٠	٣٠١٠	-	١٦٩٠	١٦٨٠	١٦١٠	١٤٨٠	١٤٢٠
III g	٢-Br	as. ٣٤١٠ sy. ٣٣٦٠	٣٢٦٠	٣٠٥٥	٣٠٢٠	-	١٦٧٥	١٦٦٠	١٦١٠	١٤٤٥	١٤١٥

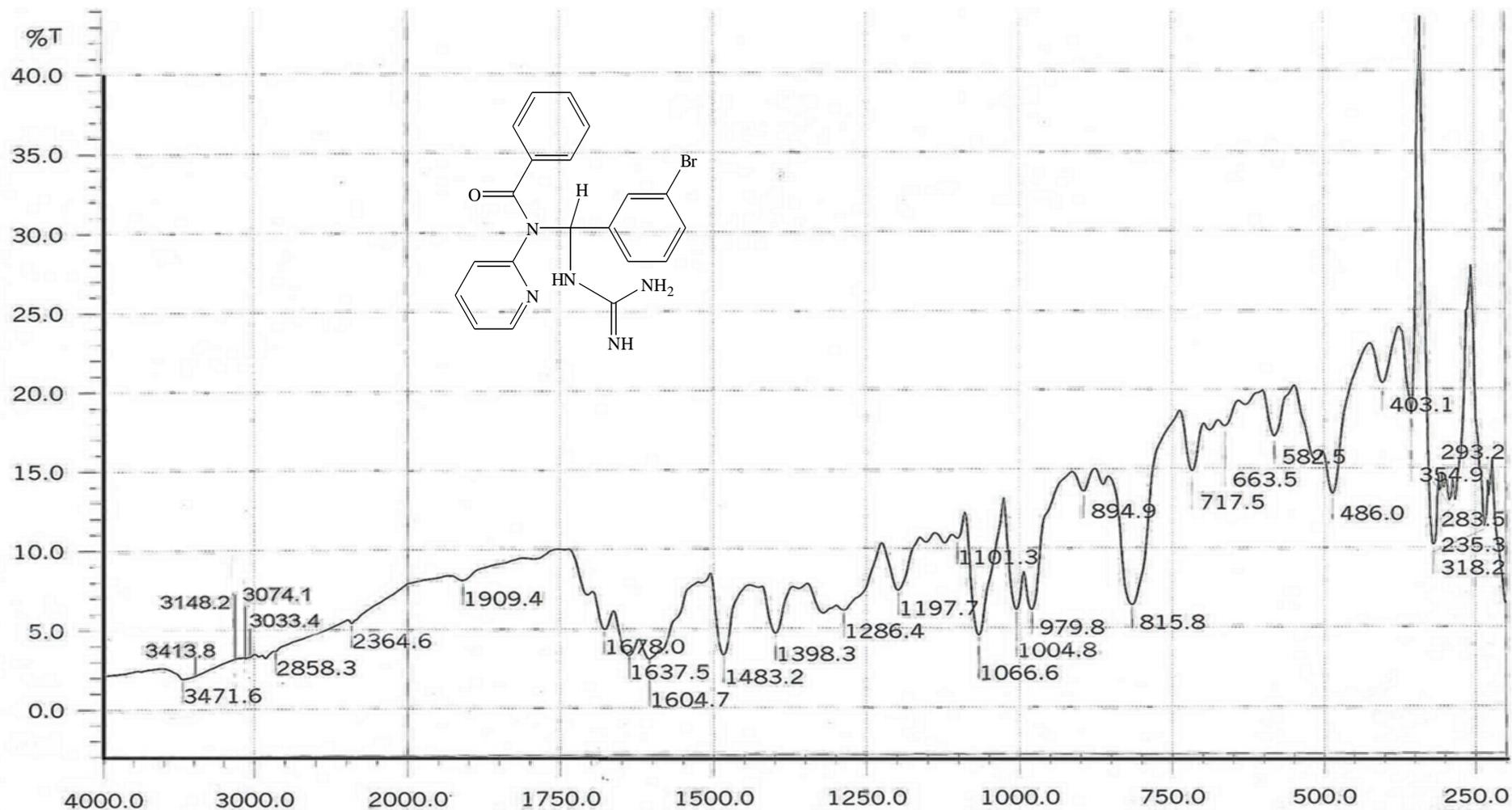
IIIh	γ-Br	as. ٣٤٠٠ sy. ٣٣٢٠	٣٢٤٠	٣٠٧٥	٣٠١٠	-	١٦٥٠	١٦٢٠	١٥٦٥	١٤٥٠	١٣٥٥
IIIi	ε-Br	as. ٣٤٢٠ sy. ٣٣٣٠	٣٢١٠	٣٠٨٠	٢٩٩٠	-	١٦٣٠	١٦٠٥	١٥٤٥	١٤٥٥	١٣٦٠
IIIj	ξ-NMe _γ	as. ٣٤٤٠ sy. ٣٣٨٠	٣٢٦٠	٣١٨٠	٣٠٤٠	as. ٢٩١٠ sy. ٢٨٥٠	١٦٨٠	١٦٥٥	١٦٠٠	١٤٣٥	١٤٠٠



الجدول (٣-٢٣) حزم امتصاص IR لـ *N*-بنزويل-*N*-بيريد-٤-يل أمينوبنزيل جوانيديين $:(\text{cm}^{-1})$ *N*-benzoyl-*N*-pyrid-٤-yl aminobenzylguanidines

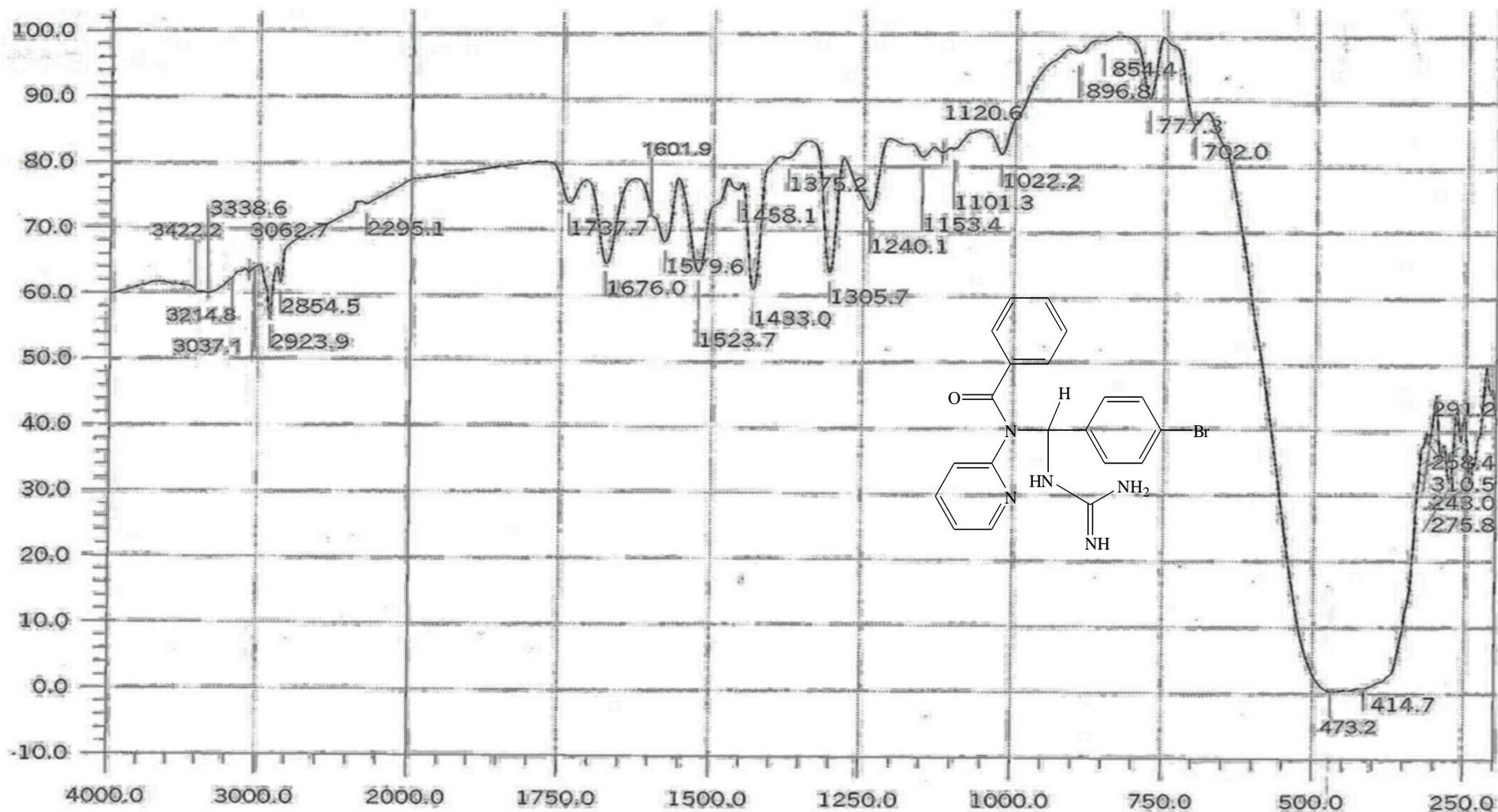
Comp.	R	ν -NH γ amine 1 $^\circ$	ν N=C-H arom.	ν C=C-H arom.	ν C=C-H benzoyl	ν C-H aliph.	ν C=O 3 $^\circ$ amide	ν C=NH arom.	δ -NH γ amine 1 $^\circ$	ν C-H aliph.	δ Bz-C=O 3 $^\circ$ amide
IIIk	H	as. 342. sy. 337.	320.	3.9.	3.0.	-	1770	1720	171.	148.	139.
IIIl	γ -Br	as. 303. sy. 341.	326.	3.7.	3.3.	-	1770	173.	170.	1430	133.
IIIm	γ -Br	as. 304. sy. 334.	323.	3.9.	3.3.	-	1780	1730	1080	1400	1390
IIIn	ξ -Br	as. 340. sy. 342.	324.	310.	3.0.	-	1780	1770	171.	147.	140.
IIIo	ξ -NMe γ	as. 344. sy. 338.	326.	3.90	3.4.	as. 290. sy. 282.	1780	170.	170.	144.	139.

17



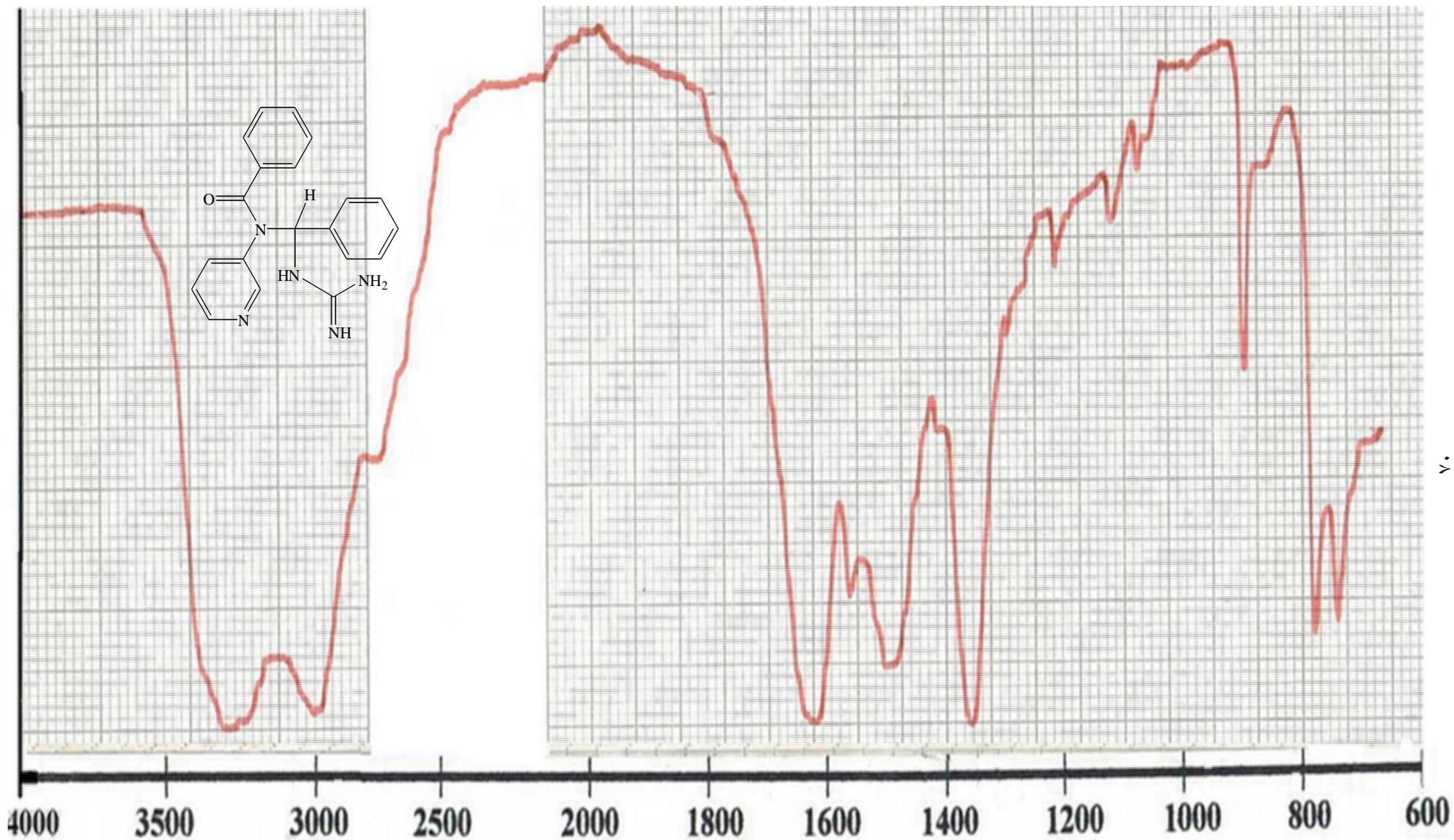
الشكل (٨-٣) طيف FTIR لـ *N*-بنزويل-*N*-بيريد-٢-يل أمينو-٣-بروموبنزيل جوانيديين (IIIc) *N*-benzoyl-*N*-pyrid-٢-yl amino-٣-bromobenzylguanidine

.(cm⁻¹)

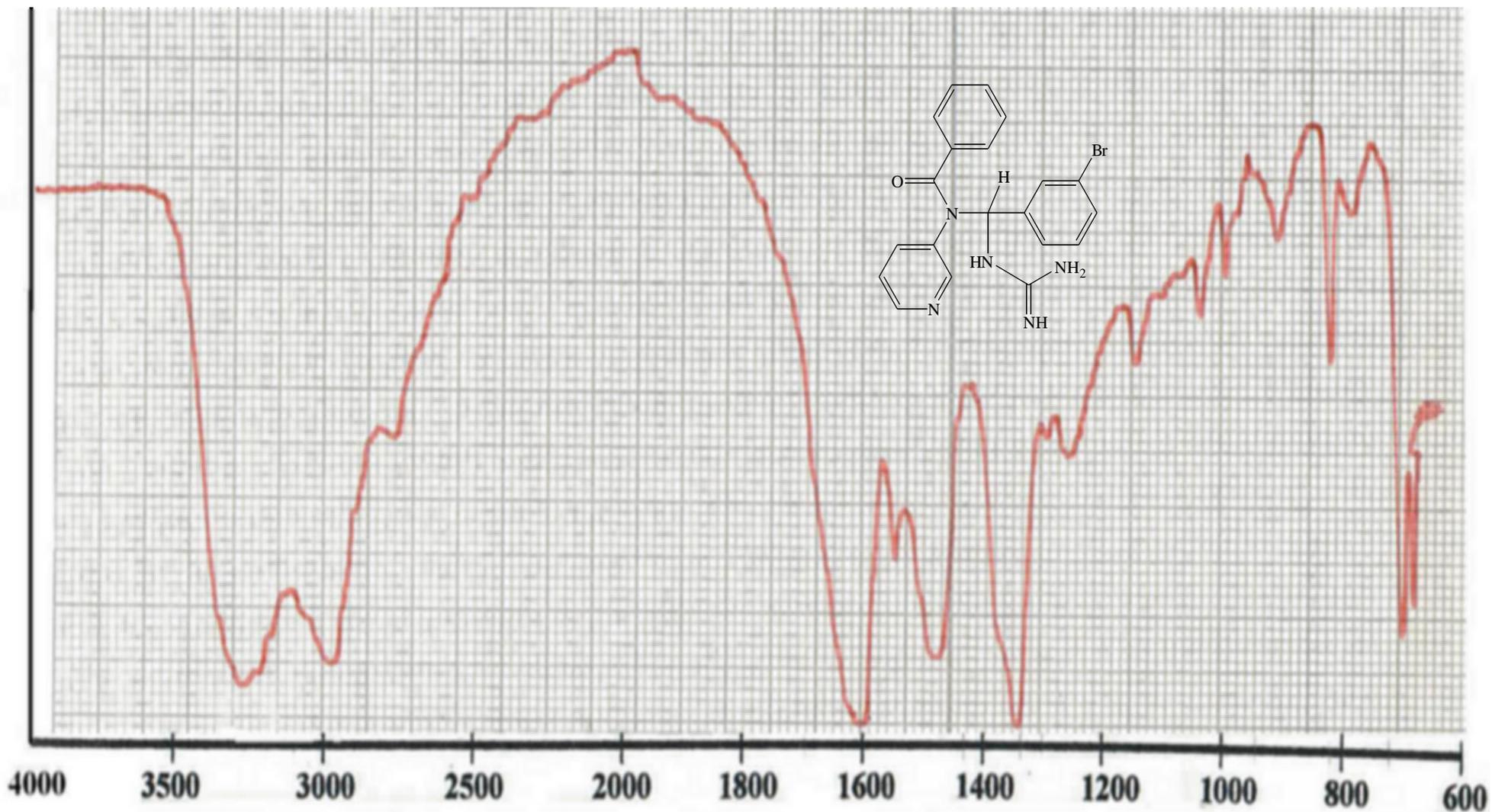


الشكل (٩-٣) طيف FTIR لـ *N*-بنزويل-*N*-بيريد-٢-يل أمينو-٤-بروموبنزيل جوانيدين (IIIId) *N*-benzoyl-*N*-pyrid-٢-yl amino-٤-bromobenzylguanidine

(cm⁻¹).



الشكل (١٠-٣) طيف IR لـ *N*-بنزويل-*N*-بيريد-٣-يل أمينوبنزيل جوانيدين (III f) (cm^{-1}).



الشكل (١١-٣) طيف IR لـ *N*-بنزويل-*N*-بيريد-٣-يل أمينو-٣-بروموبنزيل جوانيدين (IIIh) *N*-benzoyl-*N*-pyrid-٣-yl amino-٣-bromobenzylguanidine

.(cm⁻¹)

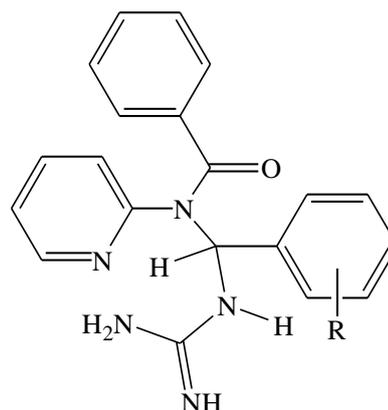
جدول (٣-٢٤) قيم امتصاص UV-Vis لـ *N*-بنزويل-*N*-بيريديل أمينوبنزويل جوانيديين *N*-

(II) benzoyl-*N*-pyridyl aminobenzylguanidines في الميثانول:

λ_{max} nm	المركب	λ_{max} nm	المركب	λ_{max} nm	المركب
٢٣١	IIIk	٢٤٦	IIIf	٢٣٢	IIIa
٢٤٠		٢٧٤		٢٧٠, ٢٨٥	
		٢٨٨		٣٢٧	
٢٢٥	IIIl	٢٤٠	IIIg	٢٣٥	IIIb
٢٦٩, ٢٨٤				٢٤٤	
٣٥٩				٢٥٤	
٢٣٦	IIIm	٢٤٣	IIIh	٢٢٩	IIIc
٢٧٢				٢٤٩	
٣٠٨				٣٠١, ٣٦٦	
٢٤٠	III n	٢٣٦	IIIi	٢٤٥	III d
		٢٧٣, ٢٩٣		٢٨٧	
		٣٤٦			
٢٣٩	III o	٢٣٩, ٢٤٤	IIIj	٢٣٤	III e
		٢٩١, ٢٩٦		٢٤٤, ٢٨٧	
		٣٤٢		٣٥٩	

الجدول (٣-٢٥) حزم امتصاص FTIR لـ *N*-بنزويل-*N*-بيريديل-٢-يل أمينوبروموبنزيل جوانيديين

(IIIc) و (IIId) *N*-benzoyl-*N*-pyrid-٢-yl aminobromobenzylguanidines (cm⁻¹):



ν -NH _٢ amine ١°	ν N=C-H arom.	ν C=C-H arom.	ν C=C-H benzoyl	ν C=O ٣° amide	ν C=NH arom.	δ -NH _٢ amine ١°	ν C-H aliph.	δ Bz-C=O ٣° amide	ν ar
as. ٣٤٧١.٦ sy. ٣٤١٣.٨	٣١٤٨.٢	٣٠٧٤.١	٣٠٣٣.٤	١٦٧٨.٠	١٦٣٧.٥	١٦٠٤.٧	١٤٨٣.٢	١٣٩٨.٣	٤
as. ٣٤٢٢.٢ sy. ٣٣٣٨.٦	٣٢١٤.٨	٣٠٦٢.٧	٣٠٣٧.١	١٦٧٦.٠	١٦٠١.٩	١٥٧٩.٦	١٤٣٣.٠	١٣٧٥.٢	٤

٣-٤ مشتقات حامض ٢-(*N*-بنزويل-*N*-بيريديل أمينوبنزيل)-أمينوباربيتويك

٢-(*N*-benzoyl-*N*-pyridyl aminobenzyl)-aminobarbituric acid

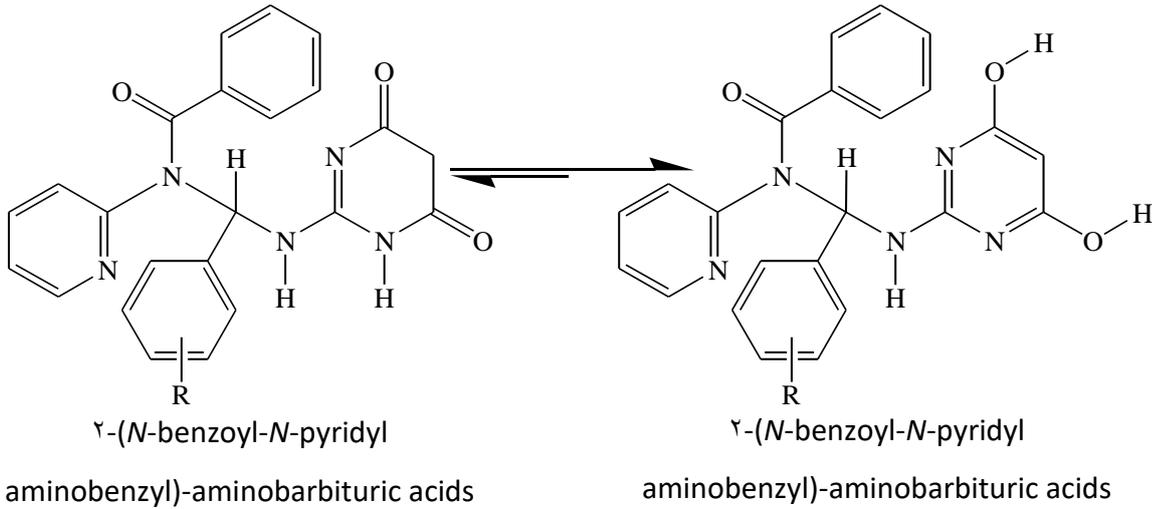
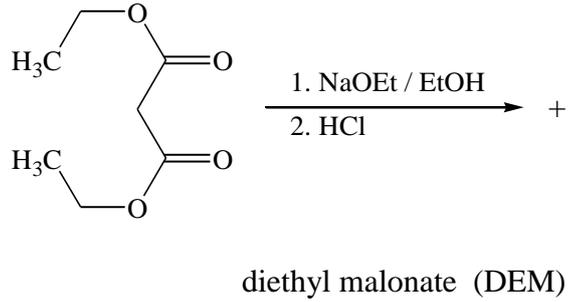
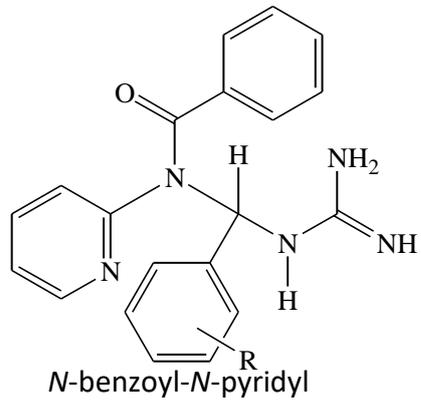
derivatives (IV):

تتكايف المشتقات (III) *N*-benzoyl-*N*-pyridyl aminobenzylguanidines

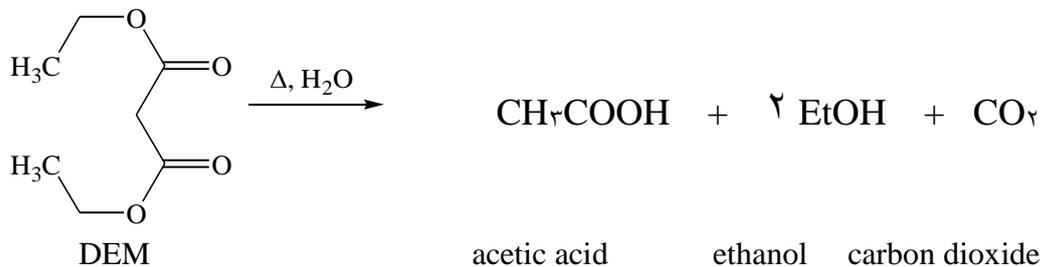
في وسط قاعدي من إيثوكسيد الصوديوم NaOEt مع sodium ethoxide DEM لتعطي

مشتقات البيريميدين المقابلة والمعروفة باسم مشتقات حامض الباربيتوريك barbituric acid

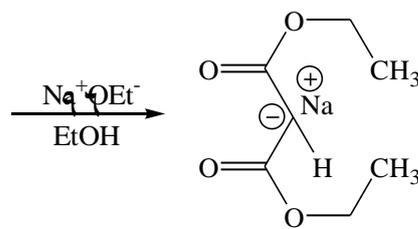
derivatives^(٤٣):

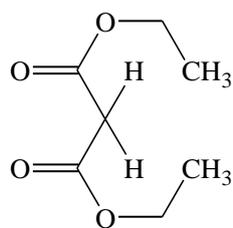


إن تسخين DEM في وسط متعادل أو وسط حامضي، يؤدي إلى تفككها حامض الخليك والإيثانول وثاني أكسيد الكربون، وتعرف هذه العملية بإزالة ثاني أكسيد الكربون أو decarboxylation^(٦٠):



وللحيلولة دون تفكك DEM في المحلول، يتم تحويلها بسهولة إلى أيون الإينولات وللحيلولة دون تفكك DEM في المحلول، يتم تحويلها بسهولة إلى أيون الإينولات enolate بتفاعلها مع NaOEt في الإيثانول المطلق^(٧١،٩٠):

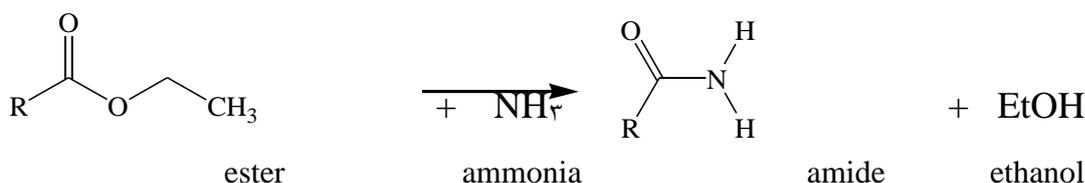




DEM

sodium malonic ester

ولتكوين حلقة البيريميدين، تهاجم مجموعة (NH_2 أو =NH) لمشتق الجوانيديين مجموعة الكربونيل لتكوين أوامر جديدة بين الكربون والنيتروجين لمشتقات حامض بميكانيكية تفاعل الأمين والإستر نفسها لتكوين الأميد، أي ميكانيكية رباعي السطوح tetrahedral mechanism^(٣٩،٧١،٩٠).



ثبتت نقاط انصهار مشتقات حامض الباربيتيوريك المحضرة، وشخصت بتحليل العناصر الجداول (٢٦-٣ - ٢٨-٣)، وبأطياف UV-Vis. الجدول (٢٩-٣)، وبأطياف FTIR الجداول (٣٠-٣ - ٣٢-٣) والأشكال (١٢-٣ - ١٦-٣)، وبأطياف NMR للمركبات IVc وIVh وIVi الجدول (٣٣-٣) والأشكال (١٧-٣ - ١٩-٣).

أظهرت أطياف UV-Vis. للمشتقات قيم الامتصاص (٢٢٤-٢٣٧) نانومتر للانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ لحلقة البنزين^(٨٩)، وقيم الامتصاص (٢٤٠-٢٦٨) نانومتر للانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ لحلقة البنزين، وقيم الامتصاص (٢٧١-٣٠٤) نانومتر للانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ لحلقة البيريدين، وقيم الامتصاص (٣٣٥-٣٨٥) نانومتر للانتقالات الإلكترونية $n \rightarrow \pi^*$ لحلقة البيريدين الجدول (٢٩-٣).

وأظهرت أطياف FTIR^(٩١) لمشتقات حامض الباربيتيوريك المحضرة حزمة امتصاص ($-\text{CH}_2$) عند ١٤٣٧-١٤٨٧ سم^{-١}، وحزمة امتصاص ($>\text{C}=\text{O}$) amide II عند ١٥٣٧ سم^{-١}، وحزمة امتصاص ($>\text{C}=\text{O}$) amide I عند ١٦٦٣-١٦٩٥ سم^{-١}، وحزمة امتصاص (C-H) الأليفاتية غير المتناظرة عند ٢٨١٤-٢٨٦٢ سم^{-١}، وحزمة امتصاص (C-H) الأليفاتية المتناظرة عند ٢٩٠٧-٢٩٦٢ سم^{-١}، وحزمة امتصاص ($>\text{N}-\text{H}$) amine ٢° عند ٣٣٢٧-٣٤٠٧ سم^{-١}، واختفاء حزمة امتصاص ($-\text{NH}_2$) amine ١° عند ١٥٤٥-١٦٢٠ سم^{-١}، وحزمة امتصاص ($-\text{NH}_2$) amine ١° غير المتناظرة عند ٣٣٢٠-٣٤٠٠ سم^{-١} وحزمة امتصاص

$1^\circ(-NH_2)$ amine المتناظرة عند ٣٤٠٠-٣٥٤٠ سم^{-١} الجداول (٣٠-٣ - ٣٢-٣) والأشكال (١٦-٣ - ١٢-٣).

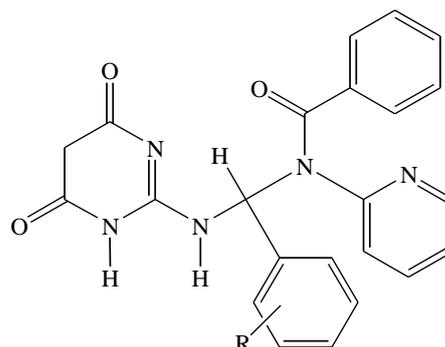
وأظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي ¹H NMR للمركب IVc إشارة مفردة عريضة^(٥٧،٨٩،٩٢) عند ٣.٣٣ ppm δ تعود لبروتونين الميثيلين ($>CH_2$) في حلقة البيريبيدين ولبروتون الميثين (C-H) ولبروتون النيتروجين الموجود على حلقة البيريبيدين ($N-H_a$)، وإشارة متعددة عند ٧.٢٥-٧.٤٥ ppm δ تعود لبروتونات الحلقات الأروماتية البنزين والبنزويل والبيريدين، وإشارة أحادية عند ٨.٧٨ ppm δ تعود لبروتون النيتروجين ($N-H_b$) الجدول (٣-٣) والشكل (١٧-٣).

وأظهر طيف ¹H NMR للمركب IVh إشارة مفردة عريضة عند ٣.٣٦ ppm δ تعود لبروتونين الميثيلين ($>CH_2$) في حلقة البيريبيدين ولبروتون الميثين (C-H) ولبروتون النيتروجين الموجود على حلقة البيريبيدين ($N-H_a$)، وإشارة متعددة عند ٧.٥٠-٨.٠١ ppm δ تعود لبروتونات الحلقات الأروماتية البنزين والبنزويل والبيريدين، وإشارة أحادية عند ٨.٧٩ ppm δ تعود لبروتون النيتروجين ($N-H_b$) الجدول (٣٣-٣) والشكل (١٨-٣).

وأظهر طيف ¹H NMR للمركب IVi إشارة مفردة عريضة عند ٣.٣٥ ppm δ تعود لبروتونين الميثيلين ($>CH_2$) في حلقة البيريبيدين ولبروتون الميثين (C-H) ولبروتون النيتروجين الموجود على حلقة البيريبيدين ($N-H_a$)، وإشارة متعددة عند ٧.٦٥-٧.٩٤ ppm δ تعود لبروتونات الحلقات الأروماتية البنزين والبنزويل والبيريدين، وإشارة أحادية عند ٨.٧٦ ppm δ تعود لبروتون النيتروجين ($N-H_b$) الجدول (٣٣-٣) والشكل (١٩-٣).

الجدول (٢٦-٣) الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل

العناصر لحوامض ٢-(N-بنزويل-N-بيريد-٢-يل أمينو بنزيل)-أمينوباربيتوريك (N-benzoyl-N-pyrid-٢-



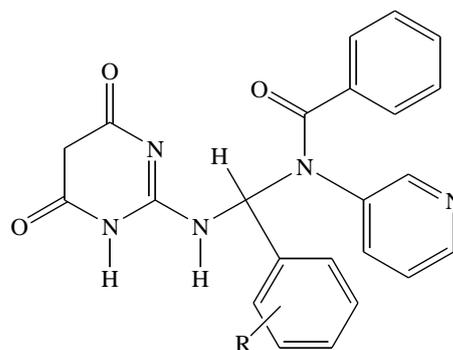
: ٢-yl aminobenzyl)-aminobarbituric acid derivatives

C%	(CHN)	مذيب إعادة البلورة	اللون	نقطة الانصهار م°	المنتوج %	R	الصيغة الجزيئية
٦٦.٨٢ ٦٦.٧٠	المحسوب العملي	Ethanol + Acetone	برتقالي فاتح	decomp. ٢٢٥-٢٢٧	٧٠	H	C ₂₂ H ₁₉ O ₂ N ₅
٥٦.١١ ٥٥.٨٨	المحسوب العملي	Ethanol + Acetone	وردي داكن	> ٣٠٠	٥٠	٢-Br	C ₂₂ H ₁₈ O ₂ N ₅ Br
٥٦.١١ ٥٥.٩٩	المحسوب العملي	Ethanol + Acetone	أصفر فاتح	١٢٦-١٣٠	٧٤	٣-Br	C ₂₂ H ₁₈ O ₂ N ₅ Br
٥٦.١١ ٥٦.٢١	المحسوب العملي	Ethanol + Acetone	بني فاتح	> ٣٠٠	٦٩	٤-Br	C ₂₂ H ₁₈ O ₂ N ₅ Br
٦٥.٧٨ ٦٥.٦١	المحسوب العملي	Ethanol + Acetone	أصفر فاتح	> ٣٠٠	٨٥	٤-NMe ₂	C ₂₆ H ₂₄ O ₂ N ₆

الجدول (٢٧-٣) الصيغة الجزيئية والمنتوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة

البلورة وتحليل العناصر لحوامض ٢-(N-بنزويل)-أمينوباربيتوريك (N-

بنزويل)-أمينوباربيتوريك (N-benzoyl)-aminobarbituric acid derivatives

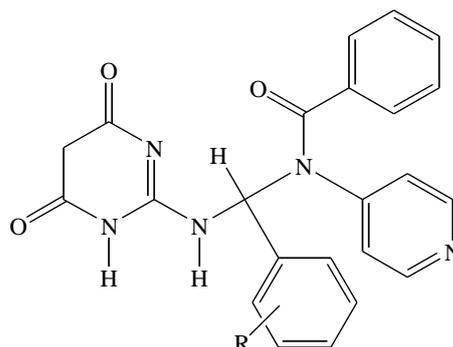


: benzoyl-N-pyrid-٣-yl aminobenzyl)-aminobarbituric acid derivatives

C%	(CHN)	مذيب إعادة البلورة	اللون	نقطة الانصهار م	المنتوج %	R	الصيغة الجزيئية
٦٦.٨٢ ٦٦.٩٤	المحسوب العملي	Ethanol + Acetone	رمادي	decomp. ٢٨٣-٢٨٥	٣٦	H	C _{٢٢} H _{١٩} O _٢ N _٥
٥٦.١١ ٥٥.٨٩	المحسوب العملي	Ethanol + Acetone	أصفر فاتح	decomp. ٢٧٢-٢٧٦	٦٢	٢-Br	C _{٢٢} H _{١٨} O _٢ N _٥ Br
٥٦.١١ ٥٥.٩٩	المحسوب العملي	Ethanol + Acetone	وردي فاتح	١٠٦-١٠٨	٧٣	٣-Br	C _{٢٢} H _{١٨} O _٢ N _٥ Br
٥٦.١١ ٥٦.٨٦	المحسوب العملي	Ethanol + Acetone	وردي داكن	٢٣٨-٢٤٠	٧٥	٤-Br	C _{٢٢} H _{١٨} O _٢ N _٥ Br
٦٥.٧٨ ٦٥.٦٩	المحسوب العملي	Ethanol + Acetone	أصفر فاتح	>٣٠٠	٥٨	٤-NMe _٢	C _{٢٥} H _{٢٤} O _٢ N _٦

الجدول (٢٨-٣) الصيغة الجزيئية والمننوج ونقاط الانصهار واللون ومذيب إعادة البلورة وتحليل

العناصر لحوامض ٢-(*N*-بنزويل-*N*-بيريد-٤-يل أمينوبنزيل)-أمينوباربيتوريك (*N*-benzoyl-*N*-pyridyl aminobenzyl)-aminobarbituric acid derivatives



:٤-yl aminobenzyl)-aminobarbituric acid derivatives

C%	(CHN)	مذيب إعادة البلورة	اللون	نقطة الانصهار م°	المنتوج %	R	الصيغة الجزيئية
٦٦.٨٢	المحسوب	Ethanol + Acetone	أصفر فاتح	decomp.	٥٨	H	C ₂₂ H ₁₉ O ₂ N ₃
٦٦.٧٠	العملي			٢٣٨			
٥٦.١١	المحسوب	Ethanol + Acetone	أبيض	decomp.	٧٣	٢-Br	C ₂₂ H ₁₈ O ₂ N ₃ Br
٥٦.٢٨	العملي			٢٨٢-٢٨٤			
٥٦.١١	المحسوب	Ethanol + Acetone	برتقالي فاتح	> ٣٠٠	٨٦	٣-Br	C ₂₂ H ₁₈ O ₂ N ₃ Br
٥٦.١٩	العملي						
٥٦.١١	المحسوب	Ethanol + Acetone	أصفر فاتح	decomp.	٧٥	٤-Br	C ₂₂ H ₁₈ O ₂ N ₃ Br
٥٥.٧٩	العملي			٢٦٩-٢٧١			
٦٥.٧٨	المحسوب	Ethanol + Acetone	أصفر فاتح	> ٣٠٠	٥٨	٤-NMe ₂	C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N ₃
٦٦.٠١	العملي						

٢-(*N*-بنزويل-*N*-بيريديل أمينوبنزيل)-

الجدول (٢٩-٣) قيم امتصاص is.

٢-(*N*-benzoyl-*N*-pyridyl aminobenzyl)-aminobarbituric acid derivatives

أمينوباربيتوريك

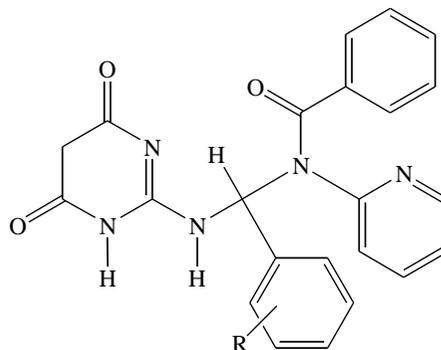
(IV) في الميثانول:

λ_{max} nm	المركب	λ_{max} nm	المركب	λ_{max} nm	المركب
٢٣٦	IVk	٢٣٥	IVf	٢٢٨	IVa
				٢٦٩	

				ᲃᲗ.	
ᲃᲃᲗ	IVl	ᲃᲃ.	IVg	ᲃᲃᲓ	IVb
ᲃᲃᲑ				ᲃᲃᲃ, ᲃᲃᲃ, ᲃᲃᲓ	
ᲃᲃᲃ				ᲃᲃᲃ	
ᲃᲃᲃ	IVm	ᲃᲃᲃ	IVh	ᲃᲃᲃ	IVc
ᲃᲃᲃ				ᲃᲃᲗ, ᲃᲗᲗ	
ᲃᲃᲃ				ᲃ.	
ᲃᲃ.	IVn	ᲃᲃᲃ	IVi	ᲃᲃᲃ	IVd
		ᲃᲃ.			
ᲃᲃᲃ	IVo	ᲃᲃᲗ	IVj	ᲃᲃᲃ	IVe
ᲃᲃᲓ		ᲃᲗᲃ		ᲃᲃᲃ	
ᲃ.ᲃ, ᲃᲃᲃ				ᲃᲃᲃ	

الجدول (٣-٣٠) حزم امتصاص FTIR لحوامض ٢-N- (بنزويل-N-بيريد-٢-يل-امينوبنزويل)-امينوباربيتيوريك (٢-N-benzoyl-N-pyrid-٢-yl aminobenzyl)-

: (cm⁻¹) aminobarbituric acid derivatives

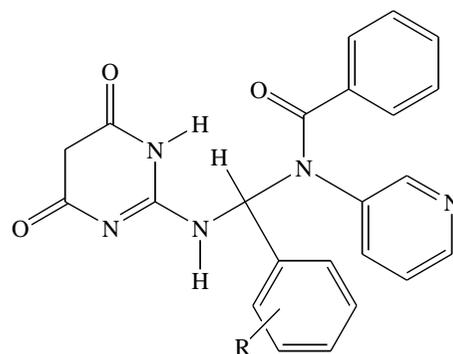


Comp.	R	ν -NH amine ٢ ^o	ν N=CH arom.	ν C=CH arom.	ν C=CH benzoyl	ν CH, aliph.	ν C=O amide I	ν C=O ٣ ^o amide	ν C=O amide II	ν C=NH arom.	δ CH, aliph.	ν C-H aliph.	ν C-Br arom.
IVa	H	٣٣٢٧.٣	٣١٥٩.٣	٣٠٣٧.٠	٣٠٠٧.٤	as. ٢٩٢٩.٦ sy. ٢٨٥٦.٤	١٦٧٧.٨	١٦٥٨.٣	١٥٥٣.٧	١٦٢٥.٩	١٤٥٥.٦	١٤٢٦.٩	-
IVb	٢-Br	٣٣٤٨.٢	٣١١٨.٥	٣٠٦٦.٧	٣٠٢٩.٦	as. ٢٩٢٢.٠ sy. ٢٨٥٢.٥	١٦٧٦.٠	١٦٤٩.٠	١٥٤٦.٨	١٦١١.١	١٤٦١.٩	١٤٢٧.٢	٥٢٢.٧
IVc	٣-Br	٣٤٠٧.٤	٣٠٧٤.٠	٣٠٤٤.٤	٣٠٢٥.٩	as. ٢٩٢٣.٩ sy. ٢٨٥٨.٣	١٦٧٥.٠	١٦٤٨.٢	١٥٥٠.٩	١٦١٢.٠	١٤٨٧.٠	١٤٠٤.١	٥١٣.٠

IVd	ε-Br	٣٣٣٥.٠	٣٠٧٤.١	٣٠٥٥.٦	٣٠٢٢.٢	as. ٢٩٢٥.٨ sy. ٢٨٥٦.٤	١٦٧٥.٩	١٦٥٠.٠	١٥٤٦.٣	١٦٠١.٩	١٤٧١.٣	١٤١٩.٥	٤٤٩.١
IVe	ε-NMe _v	٣٣٨٨.٩	٣١٨٥.٢	٣٠٧٤.١	٣٠٣٧.٠	as. ٢٩٢٥.٩ sy. ٢٨٤٤.٥	١٦٧٤.١	١٦٤٥.٤	١٥٦٥.٧	١٦٠٠.٩	١٤٦١.٩	١٤١٥.٨	-

٢-(*N*-benzoyl-*N*-pyrid-٣-yl) aminot

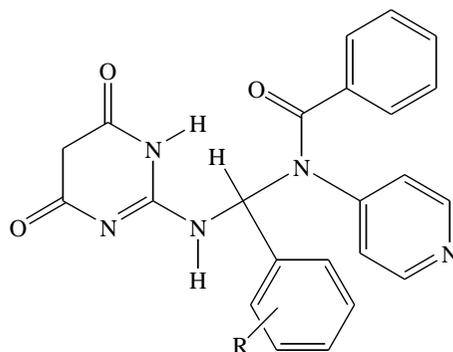
الجدول (٣١-٣) حزم امتصاص FTIR لحوامض ٢-(*N*-بنزويل-*N*-بيريد-٣-يل امينوبنزيل)-امينوباربيتيد



:(cm⁻¹) aminobarbituric acid derivatives

Comp.	R	ν -NH amine ٢ ^o	ν N=CH arom.	ν C=CH arom.	ν C=CH benzoyl	ν CH _v aliph.	ν C=O amide I	ν C=O ٣ ^o amide	ν C=O amide II	ν C=NH arom.	δ CH _v aliph.	ν C-H aliph.	ν C-Br arom.
IVf	H	٣٣٢٨.٩	٣٠٨١.٥	٣٠٤٤.٧	٣٠٣٣.١	as.	١٦٦٥.٧	١٦٤١.٧	١٥٦٢.٢	١٥٩٥.٠	١٤٤٥.٠	١٤١٩.	-

						2923.9 sy. 2804.0						0	
IVg	γ-Br	3337.0	3111.1	3.48.2	3.14.8	as. 2972.1 sy. 2837.0	1777.9	1747.7	1004.7	1098.2	147.3	1437.9	018.8
IVh	γ-Br	3374.0	31.8.2	3.78.0	3.22.2	as. 2937.0 sy. 2842.9	1790.3	1729.1	1079.7	17.4.7	1404.2	1423.4	047.7
IVi	ε-Br	3370.7	3.89.8	3.41.0	3.1.9	as. 2923.9 sy. 280.7	1781.8	1739.8	1083.4	1712.7	1480.1	1420.3	040.8
IVj	ε-NMe ₃	330.1	3.77.8	3.40.2	3.11.1	as.	1773.0	1720.9	1044.3	1092.7	1437.0	14.9.	-



						٢٩٠٧.٤							٩	
						sy.								
						٢٨١٤.٨								

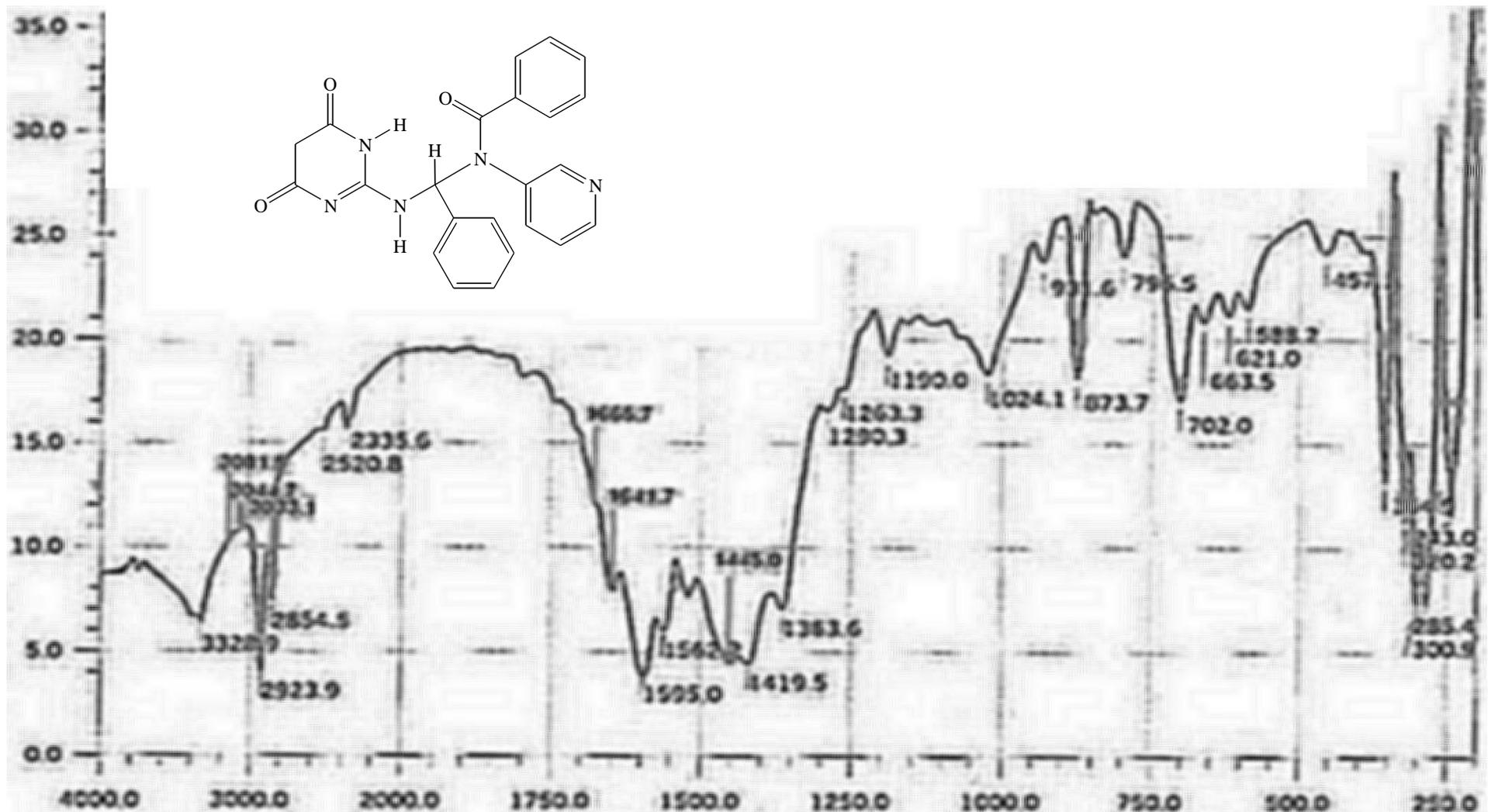
الجدول (٣٢-٣) حزم امتصاص FTIR لحوامض ٢-(N-بنزويل-N-بيريد-٤-يل امينوبنزيل)-امينوباربيتوريك

:(cm⁻¹) aminobarbituric acid derivatives

Comp.	R	ν -NH amine ٢°	ν N=CH arom.	ν C=CH arom.	ν C=CH benzoyl	ν CH _r aliph.	ν C=O amide I	ν C=O ٣° amide	ν C=O amide II	ν C=NH arom.	δ CH _r aliph.	ν C-H aliph.	ν C-Br arom.
IVk	H	٣٣٥٧.٨	٣٠٧٤.٠	٣٠٣٧.٠	٣٠١٤.٨	as.	١٦٧١.٣	١٦٣٤.٣	١٥٥٠.٩	١٥٩٩.١	١٤٥٠.٠	١٤١٥.	-

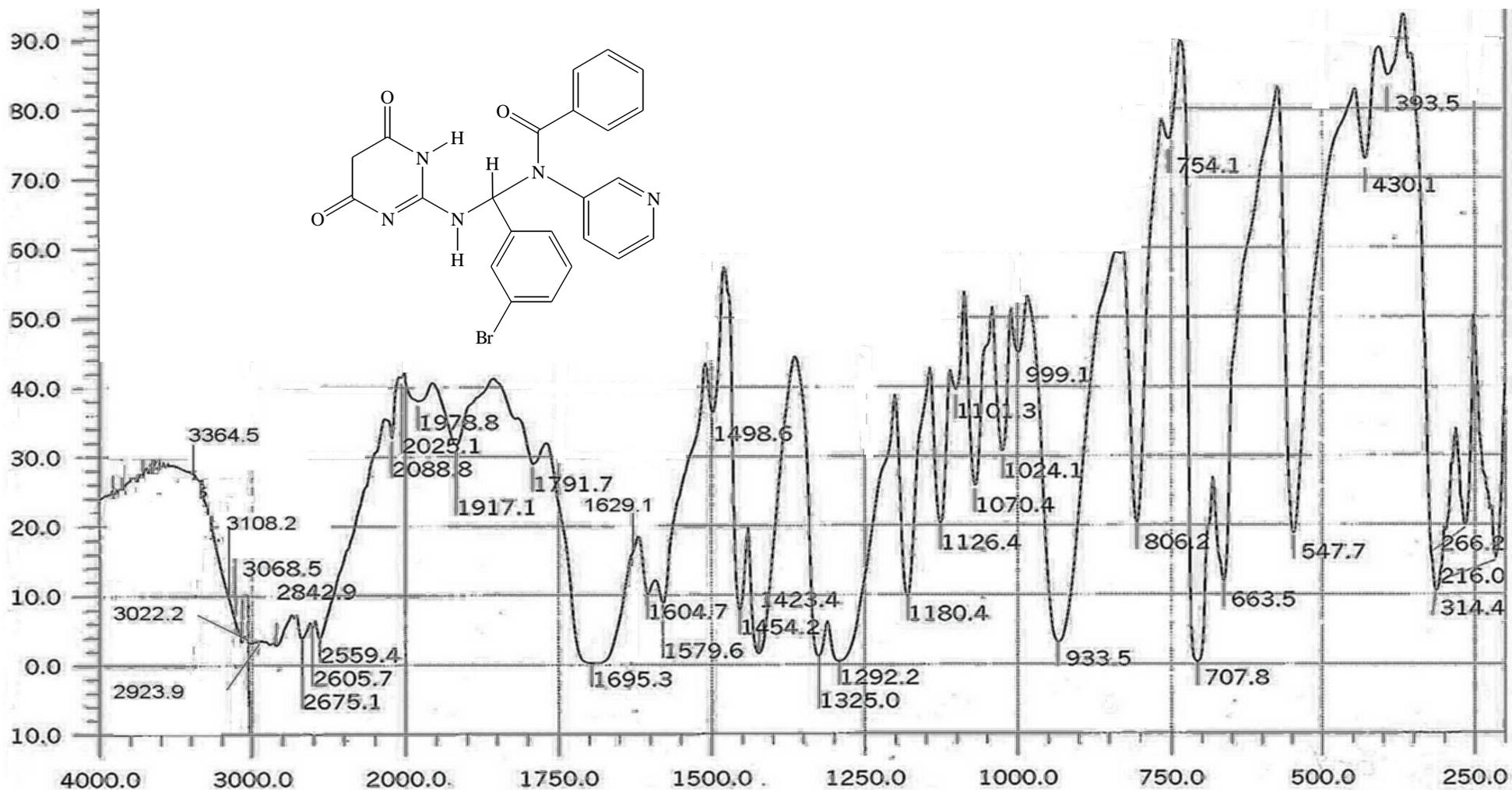
						2972.0 sy. 2872.2						γ	
IVI	γ-Br	3342.7	317.4	3.77.7	3.29.7	as. 2929.7 sy. 2844.4	1770.9	1748.2	1080.4	1727.9	1473.9	1427.9	099.8
IVm	γ-Br	3397.4	3177.7	3100.0	3.27.0	as. 2920.8 sy. 2807.4	1770.0	1747.2	1037.1	1717.2	1444.4	1420.0	047.7
IVn	ε-Br	3370.7	3144.0	3.97.3	3.23.3	as. 2927.7 sy. 2807.4	1777.7	1749.0	1087.3	17.1.9	1470.9	1420.9	001.7
IVo	ε-NMe ₃	3377.7	3120.9	3.73.0	3.20.9	as.	1773.9	1748.4	1047.3	1094.4	1471.1	1417.0	-

						۲۹۳۳.۳							۶	
						sy.								
						۲۸۴۸.۲								



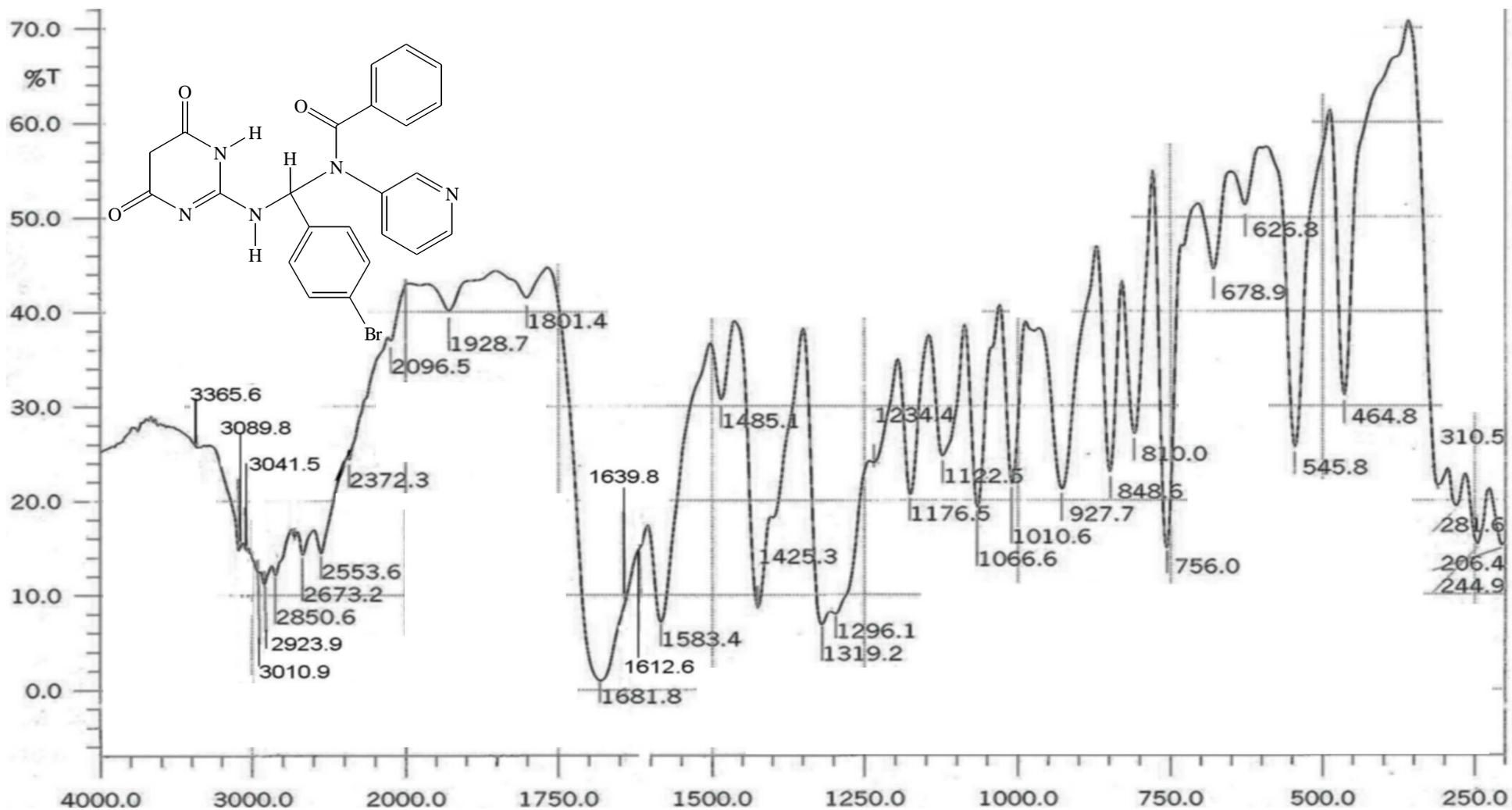
الشكل (١٣-٣) طيف FTIR لحمض ٢-(N-بنزويل-N-بيريد-٣-يل أمينوبنزيل)-أمينوباربيتوريك (N-benzoyl-N-pyrid-3-yl aminobenzyl)-aminobarbituric acid (IVf).

.(cm⁻¹) acid (IVf)



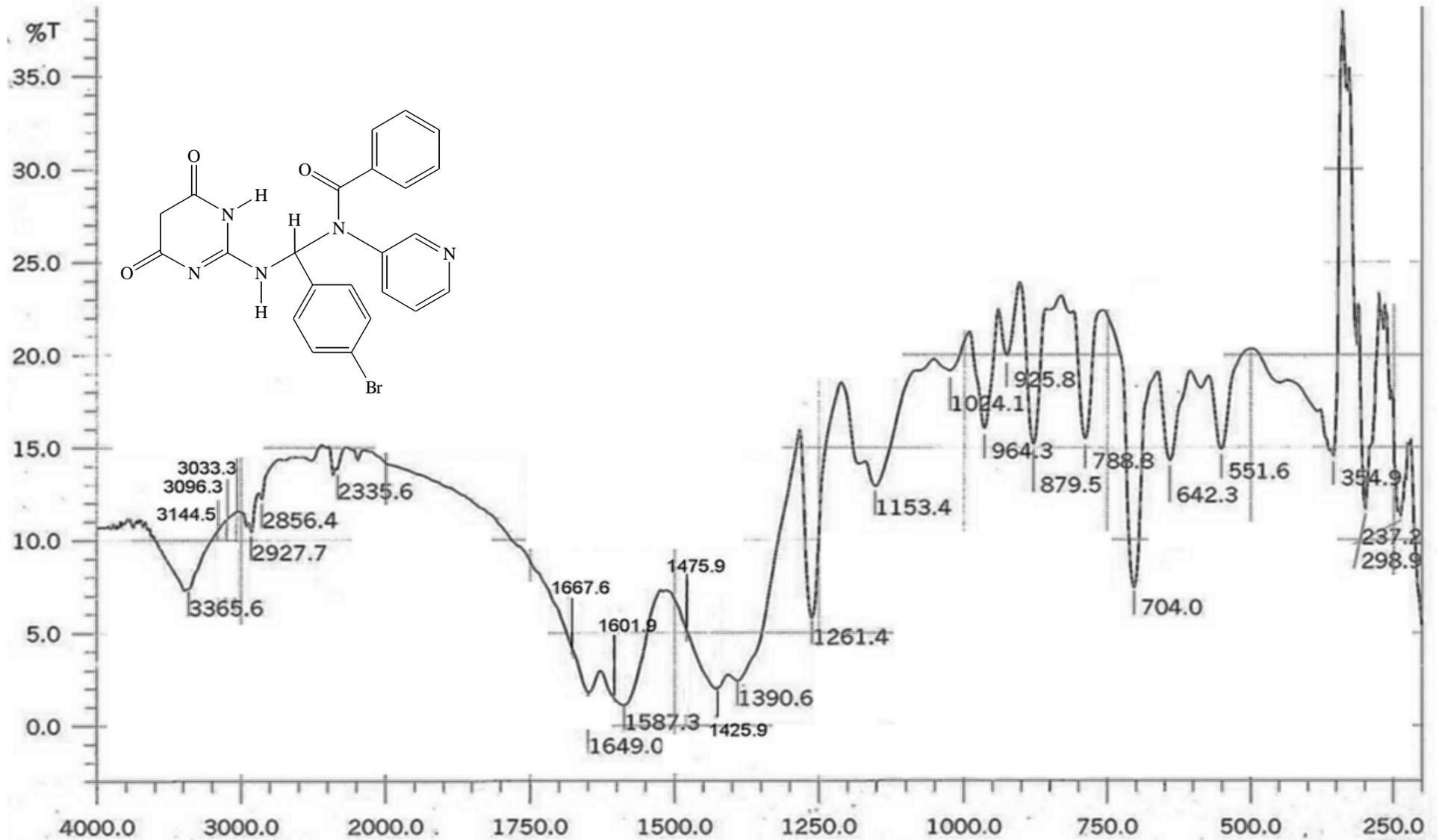
الشكل (١٤-٣) طيف FTIR لحمض ٢-(N-بنزويل-N-بيريد-٣-يل-٣-امينو-٣-بروموبنزويل)-امينوباربيتوريك-٣-امينو-٢-(N-benzoyl-N-pyrid-٣-yl) amino-٣-aminobromobenzyl-aminobarbituric acid (IVh).

(cm⁻¹) bromobenzyl)-aminobarbituric acid (IVh)



الشكل (١٥-٣) طيف FTIR لحمض ٢-(N-بنزويل-N-بيريد-٣-يل أمينو-٤-بروموبنزويل)-أمينوباربيتوريك -٤-(4-بروموبنزويل)امينوباربيتوريك (IVi)

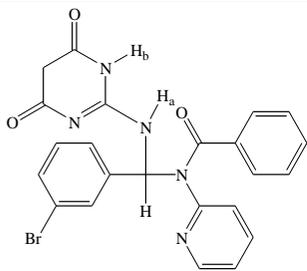
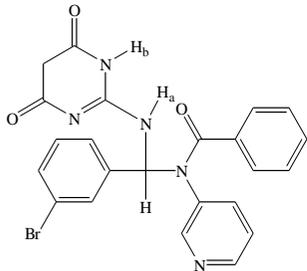
(cm⁻¹) bromobenzyl)-aminobarbituric acid (IVi).



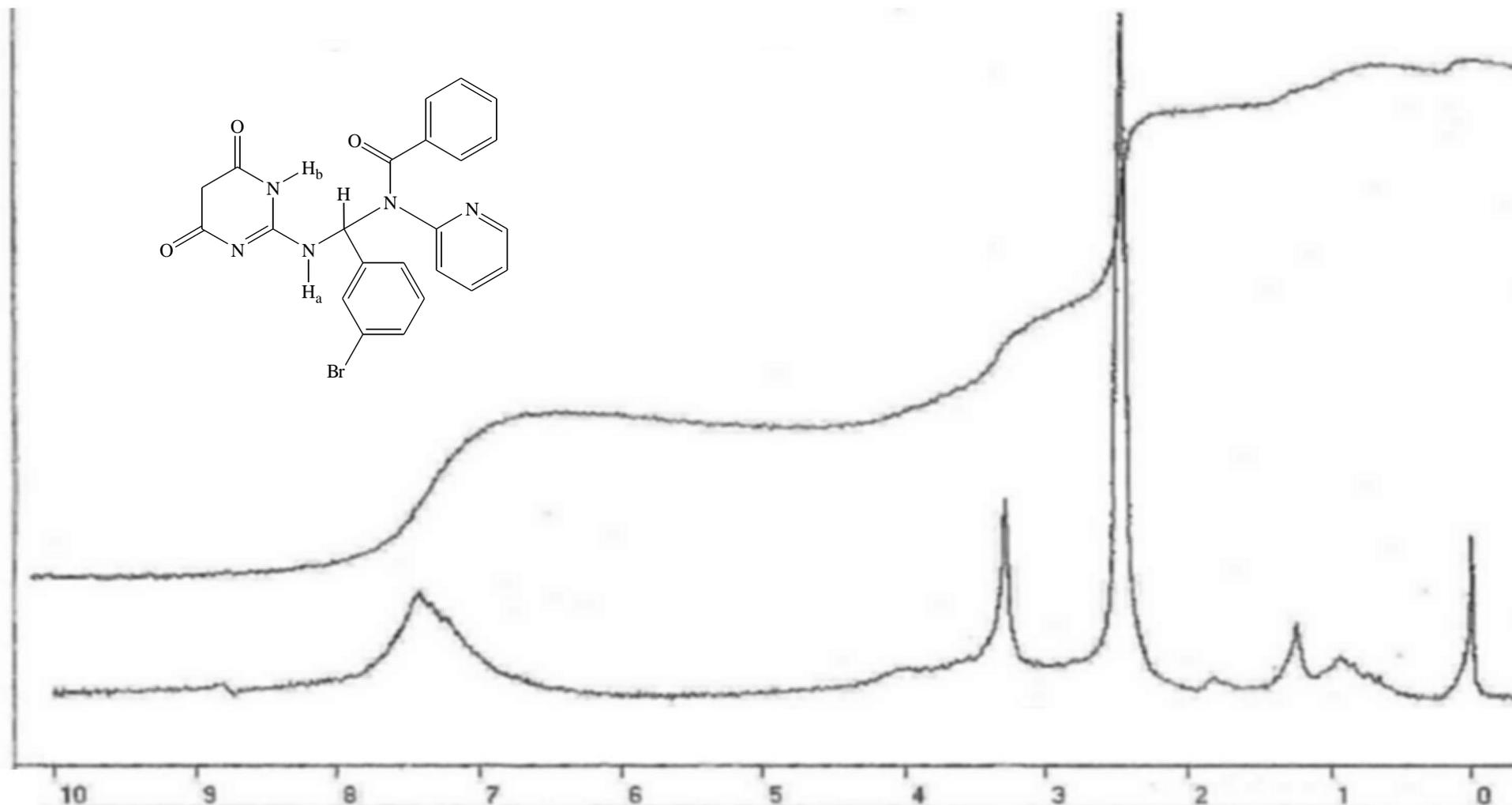
الشكل (١٦-٣) طيف FTIR لحمض ٢-(N-بنزويل-N-بيريد-٤-يل أمينو-٤-بروموبنزويل)-أمينوباربيتوريك-٤-يل amino-٤-(N-benzoyl-N-pyrid-٤-yl) aminobromobenzyl-aminobarbituric acid (IVn). (cm⁻¹)

الجدول (٣-٣٣) الازاحات الكيميائية في ¹H NMR لحوامض ٢-(N-بنزويل-N-بيريديل أمينوبنزيل)-أمينوباربيتوريك (IVc) و (IVh) و (IVi)- (N-benzoyl-N- (IVi) و (IVh) و (IVc) أمينوباربيتوريك

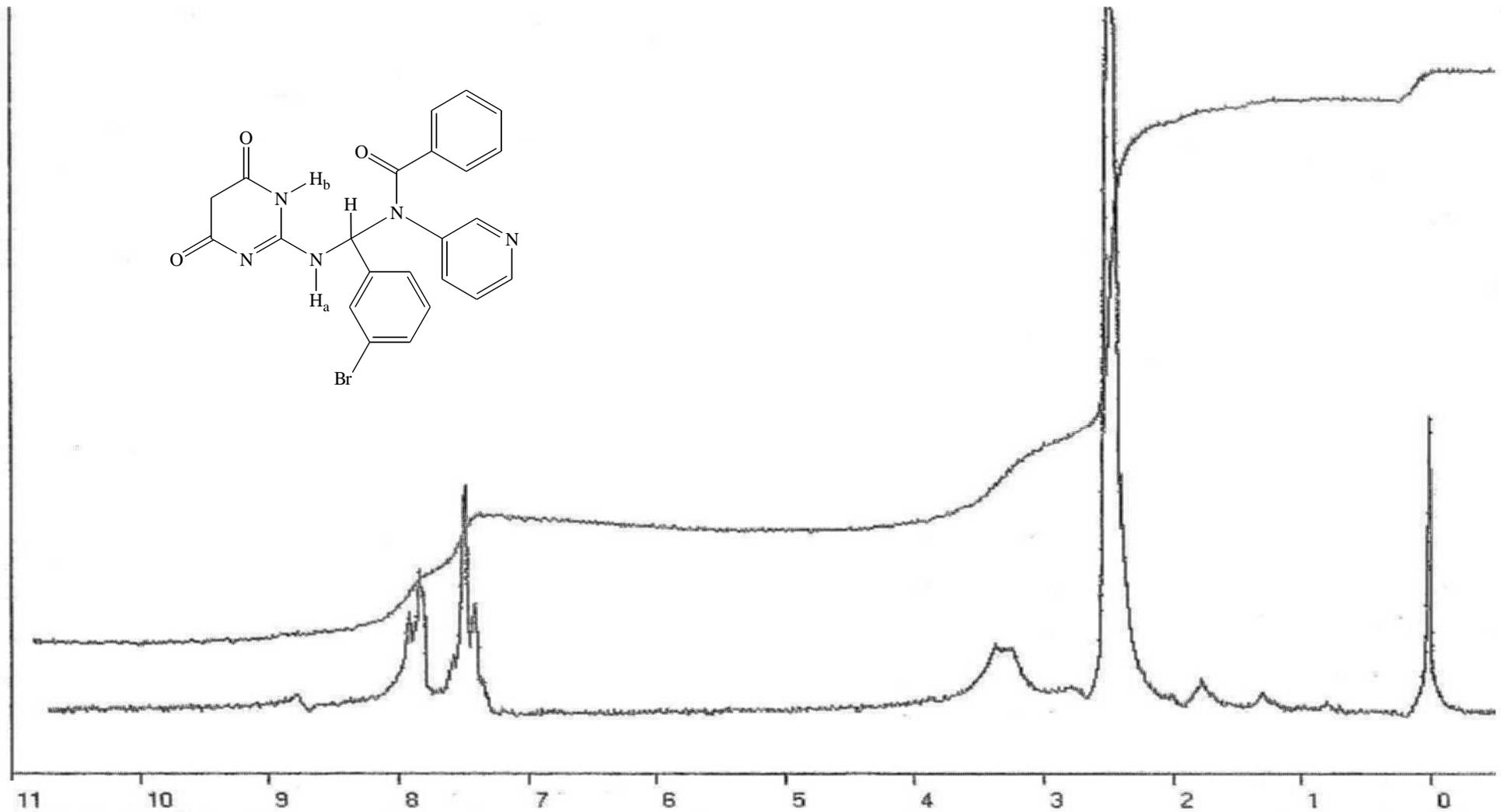
: (ppm) pyridyl aminobenzyl)-aminobarbituric acids

المركب	الصيغة التركيبية	الازاحة الكيميائية (δ) ppm	نوع الإشارة	عدد البروتونات	ملاحظات
IVc		٨.٧٨	أحادية	١H	N-H _a
		٧.٤٥ - ٧.٢٥	متعددة	١٤H	الحلقات الأروماتية البنزين والبنزويل والبيريدين
		٣.٣٣	أحادية عريضة	٤H	N-H _b والميثين والميثيلين
IVh		٨.٧٩	أحادية	١H	N-H _a
		٨.٠١ - ٧.٥	متعددة	١٤H	الحلقات الأروماتية البنزين والبنزويل والبيريدين
		٣.٣٦	أحادية عريضة	٤H	N-H _b والميثين والميثيلين

N-H _a	١H	أحادية	٨,٧٦		IVi
الحلقات الأروماتية البنزين والبنزويل والبيريدين	١٤H	متعددة	٧.٩٤ - ٧.٦٥		
N-H _b والميثين والميثيلين	٤H	أحادية عريضة	٣.٣٥		

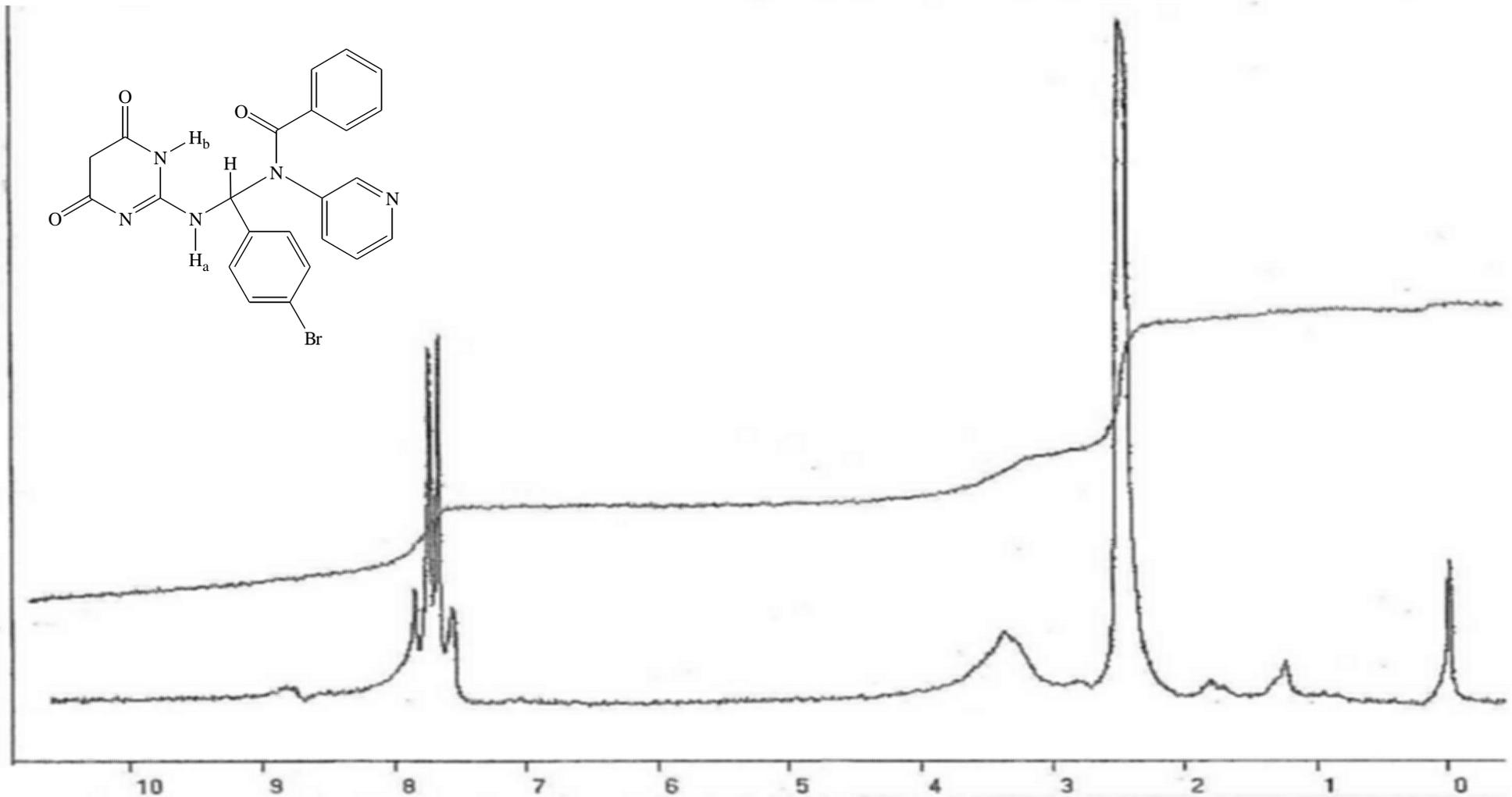


الشكل (١٧-٣) طيف ¹H NMR لحمض ٢-(N-بنزويل-N-بيريد-٢-يل أمينو-٣-بروموبنزيل)-أمينوباربيتيوريك ٣-amino-٢-(N-benzoyl-N-pyrid-٢-yl bromobenzyl)-aminobarbituric acid (IVc). (cm⁻¹).



الشكل (١٨-٣) طيف ¹H NMR لحمض ٢-(N-بنزويل-N-بيريد-٣-يل-٣-امينو-٣-بروموبنزويل)-امينوباربيتيوريك-٣-(4-امينو-٣-يل-٣-امينو-٣-بروموبنزويل)-امينوباربيتيوريك (IVh)

(cm⁻¹) bromobenzyl)-aminobarbituric acid (IVh)



الشكل (١٩-٣) طيف ¹H NMR لحمض ٢-(N-benzoyl-N-pyrid-٣-yl amino)-٤-(4-bromobenzyl)aminobarbituric acid (IVi). (cm⁻¹)

References

١. H. Schiff, Ann. der Chem., ١٣١, ١١٨(١٨٦٤).
٢. R. W. Layer, Chem. Rev., ٦٣, ٤٨٩(١٩٦٣).
٣. M. A. El-Bayoumi, M. El-Aasser, and F. Abdel-Halim, J. Am. Chem. Soc., ٩٣, ٥٨٦(١٩٧١).
٤. P. Sykes, "A guidebook to mechanism in organic chemistry", ٤th ed., Longmann, ٢١٦(١٩٧٥).
٥. Y. Ali, M. J. A. Habib, and K. W. Al-Janabi, Iraqi J. Chem., ٢١, ١٠٤(١٩٩٦).
٦. L. P. Hammett, "Physical organic chemistry", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, ٣٣٣(١٩٤٠).
٧. H. Schiff, Ann. der Chem., ١٥١, ١١٨(١٨٦٩).
٨. R. Foehring, and H. Specker, Fresenius' Z. Anal. Chem., ٢٦٤, ٥, ٣٧٨(١٩٧٣); Chemical Abstract ٧٩, ٣٦٩, ٩٧٥٥٤_a(١٩٧٣).
٩. L. C. Rinzema, J. Stoffelsma, and J. F. Areus, Rec. Trav. Chem., ٧٨, ٣٥٤(١٩٥٩).
١٠. C. W. Kruse, and R. F. Kleinschmidt, J. Am. Chem. Soc., ٨٣, ٢١٣(١٩٦١).
١١. L. M. Soffer, and M. Katz, J. Am. Chem. Soc., ٧٨, ١٧٠٥(١٩٥٦).
١٢. W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc., ٧٩, ٥٧٣٩(١٩٥٧).
١٣. W. Ried, and H. Boden, Chem. Ber., ٨٩, ٧٠٨(١٩٥٦).
١٤. D. Bhattacharjee, and D. Popp, J. Heterocyclic Chem., ١٧, ٣١٥(١٩٨٠).
١٥. A. J. Fatiadi, and W. F. Sagar, Org. Synthesis, ٤٢, ٩٠(١٩٦٢).
١٦. F. Ragaini, and S. Cenini, J. of Molecular Catalysis, ١٤٤, ٤٠٥(١٩٩٩).
١٧. H. Suter, E. Habicht, and H. Martin, Swiss ٣٣١, ٩٨٩, Cl. ١١٦h(١٩٥٨); Chemical Abstract ٧٩, ٥٢٩٢(١٩٥٩).
١٨. R. G. Hiskey, and J. M. Jung, J. Am. Chem. Soc., ٨٥, ٥٧٨(١٩٦٣).
١٩. N. S. Kozlov, A. D. Nikolaev, Uch. Zap. Permsk. Gos. Ped. Inst., ٢٨, ١٥٣(١٩٦١); Chemical Abstract ٥٨, ٢٣٩٨(١٩٦٣).
٢٠. A. R. Katritzky, and A. J. Boulton, "Advances in heterocyclic chemistry", Academic Press, Inc., London, ٢٣, ١٨١(١٩٧٨).
٢١. I. L. Finar, "The fundamental principles of organic chemistry", ٥th ed., Longmans, Green and Co. Ltd., Vol. ١, ٦١٥(١٩٦٧).
٢٢. Y. Nagai, Tetra. Lett., ٢٩, ٢٤٧٥(١٩٧٣).
٢٣. F. A. Cotton, and G. Wilkinson, "Advanced inorganic chemistry", ٣rd ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, ٦٢٧(١٩٧٢).
٢٤. R. K. Mackie, and D. M. Smith, "Guidebook to organic synthesis", Longman, Inc., New York, ٤٤(١٩٨٢).
٢٥. J. A. Hrabie, A. Srinivasan, C. George, and L. K. Keefer, Tetra. Lett., ٢٩, ٥٩٣٣(١٩٩٨).
٢٦. S. Kobayashi, Chem. Soc. Rev., ٢٨, ١(١٩٩٩).
٢٧. M. J. M. Al-Aboodi, M. Sc. Thesis, Baghdad University (١٩٩٨).
٢٨. H. Quat, and L. Bieber, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., ١٤, ٤٢٨(١٩٧٥).

۲۹. R. W. M. Aben, R. Smit, and J. W. Scheeren, *J. Org. Chem.*, ۵۲, ۳۶۵(۱۹۸۷).
۳۰. M. E. Kuehne, *Synthesis*, ۵۱۰(۱۹۷۰).
۳۱. M. Huarotte, A. Bhattarcharjee, M. Manhas, and A. K. Bose, *J. New Jersey Acad. of Sc.*, ۴۵, ۵(۲۰۰۰).
۳۲. M. Komatsu, S. Takamatsu, M. Uesaka, S. Yamamoto, Y. Ohshiro, and T. Agawa, *J. Org. Chem.*, ۴۹, ۲۶۹۱(۱۹۸۴).
۳۳. F. A. Hussein, O. H. Abid, *Iraqi J. Chem.*, ۲۷, ۲, ۳۸۱(۲۰۰۱).
۳۴. S. Hojo, *Japan*, ۷۰, ۳۷, ۷۷۱(۱۹۷۰); *Chemical Abstract* ۷۴, ۴۳۶, ۸۷۹۵۳_n(۱۹۷۱).
۳۵. C. O. Wilson, O. Gisvold, and R. F. Doerge, "Textbook of organic medicinal and pharmaceutical chemistry", ۶th ed., J. B. Lippincott Co., ۴۸(۱۹۷۱).
۳۶. I. Smyth, W. Franklin, "Polarography of molecules of biological significance", Academic Press, Inc., Ltd., London, ۱۱۸(۱۹۷۹).
۳۷. R. A. Finch, M. Liu, S. P. Grill, W. C. Rose, R. Loomis, K. M. Vasquez, Y. Cheng, and A. C. Sartorelli, *Biochem. Pharmacol.*, ۵۹, ۸, ۹۸۳(۲۰۰۰).
۳۸. A. S. Hameed, N. A. Saleh, and A. H. Al-Dujaili, *National J. of Chem.*, ۵, ۱۲۱(۲۰۰۲).
۳۹. A. Staab, F. Vogtle, and A. Mannschreck, *Tetra. Lett.*, ۲۱, ۶۹۷(۱۹۶۵).
۴۰. J. March, "Advanced organic chemistry", ۳rd ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, ۱۰۹(۱۹۸۵).
۴۱. A. Padwa, *Chem. Rev.*, ۷۷, ۱, ۳۷(۱۹۷۷).
۴۲. S. R. Buxton, and S. M. Roberts, "Guide to organic stereochemistry", Addison Wesley Longman Ltd., ۶۵(۱۹۹۸).
۴۳. D. J. Cram, and G. S. Hammond, "Organic chemistry", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, ۱۷۳(۱۹۵۹).
۴۴. A. V. Baeyer, *Ann. der Chem.*, ۱۲۷, ۱, ۱۹۹(۱۸۶۳).
۴۵. Aktiengesellschaft fur Anilin Fabrikation, German Patent ۳۴۹.۹۲۲, May ۱۷, (۱۹۰۴); *Chemical Abstract* ۱, ۳۷۷(۱۹۰۷).
۴۶. Farbwerke vormals Meister, Lucius und Bruning, German Patent ۱۷۲.۹۷۹, Dec. ۹, (۱۹۰۴); *Chemical Abstract* ۱, ۵۱۲(۱۹۰۷).
۴۷. Farbenfabrikan, German Patent ۳۵۳.۲۷۸, Feb. ۷, (۱۹۰۵); *Chemical Abstract* ۱, ۳۸۱(۱۹۰۷).
۴۸. M. A. Whiteley, *Pr. Chem. Soc.*, ۲۳, ۱۸۰(۱۹۰۷); *J. Chem. Soc.*, ۹۱, ۱۳۳۰(۱۹۰۷); *Chemical Abstract* ۱, ۳۰۰۱(۱۹۰۷).
۴۹. E. Butscher, *Graz. Monatsh.*, ۳۲, ۹(۱۹۱۱); *Chemical Abstract* ۵, ۱۹۱۷(۱۹۱۱).
۵۰. C. D. Hurd, and M. L. McAuley, *J. Am. Chem. Soc.*, ۷۰, ۱۶۵۰(۱۹۴۸).
۵۱. E. H. Huntress, and R. T. Olsen, *J. Am. Chem. Soc.*, ۷۰, ۲۸۵۶(۱۹۴۸).
۵۲. R. L. Frank, and R. R. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, ۷۱, ۲۸۰۴(۱۹۴۹).
۵۳. G. S. Skinner, and J. B. Bicking, *J. Am. Chem. Soc.*, ۷۲, ۱۱۴۰(۱۹۵۰).

٥٤. G. S. Skinner, G. Limperos, and R. H. Pettebone, *J. Am. Chem. Soc.*, ٧٢, ١٦٤٨(١٩٥٠).
٥٥. A. J. Beres, J. N. Kurlick, E. S. Shaffer, and G. M. Varner, *Eur. J. Med. Chem-Chim. Ther.*, ١٥, ٦, ٥٧١(١٩٨٠); *Current Abstracts of Chemistry and Index Chemicus*, ٨٠, ٩٠١, ٣٠٨٦٨١(١٩٨١).
٥٦. R. M. Acheson, "An introduction to the chemistry of heterocyclic compounds", ٢nd ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, ٣٣٩(١٩٧٩).
٥٧. M. T. Tawfiq, M. Sc. Thesis, Baghdad University (١٩٩٩).
٥٨. F. C. Nutaitis, A. R. Schultz, J. Obaza, and X. F. Smith, *J. Org. Chem.*, ٤٥, ٢٣, ٤٦٠٦(١٩٨٠).
٥٩. M. Rautio, and K. Vuori, *Acta Chem. Scand.*, ٣٤, ١٠, ٧٧٠(١٩٨٠); *Current Abstracts of Chemistry and Index Chemicus*, ٨٢, ٩٢٥, ٣١٥٥٦٧(١٩٨١).
٦٠. A. N. Nesmeyanov, and N. A. Nesmeyanov, "Fundamentals of organic chemistry", ٣rd ed., Mir Publisher, Moscow, Vol. ٣, ٤٠٦(١٩٨٦).
٦١. H. Link, K. Bernauer, J. J. Daly, S. Chaloupka, and H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, ٦٤, ١, ٤٩(١٩٨١); *Current Abstracts of Chemistry and Index Chemicus*, ٨١, ٩٠٨, ٣١٠٦٤٦(١٩٨١).
٦٢. F. X. Smith, and G. G. Evans, *Tetra. Lett.*, ١٣, ١٢٣٧(١٩٧٢).
٦٣. M. Cais, and N. Tirosh, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, ٩٠, ١, ٢٧(١٩٨١); *Current Abstracts of Chemistry and Index Chemicus*, ٨١, ٩٠٩, ٣١٠٩٩٣(١٩٨١).
٦٤. W. Weigand, V. Plener, H. Noth, I. Krossing, J. Knizek, and M. Schmidt, *Z. Naturforsch.*, ٥٣, b, ١١٣٥(١٩٩٨).
٦٥. M. Hamana, M. M. yausif, and S. Saeki, *Heterocycles*, ١٥, ٢, ١٠٨٣(١٩٨١); *Current Abstracts of Chemistry and Index Chemicus*, ٨١, ٩١٢, ٣١١٧٦٢(١٩٨١).
٦٦. S. S. Tiwari, R. Agarwal, and K. R. Satsangi, *Polish J. Pharmacol. Pharmacy*, ٣٣, ١, ١١٥(١٩٨١); *Current Abstracts of Chemistry and Index Chemicus*, ٨٢, ٩١٧, ٣١٣٣٩١(١٩٨١).
٦٧. K. A. Jensen, and L. Henriksen, *Acta Chem. Scan.*, ٢٢, ١١٠٧(١٩٦٨).
٦٨. X. Huang, and B. C. Chen, *Synthesis*, ٩٦٧(١٩٨٦).
٦٩. J. D. Figueroa-Villar, F. C. Clemente, and A. C. Silva, *J. Braz. Chem. Soc.*, ١٢, ٢, ٢٤٧(٢٠٠١).
٧٠. R. I. Al-Bayati, and O. A. Al-Janaby, *National J. of Chem.*, ٥, ١١٣(٢٠٠٢).
٧١. G. A. Taylor, "Organic chemistry for students of biology and medicine", ٢nd ed., Longman Group Ltd., London, ٩٩(١٩٧٩).
٧٢. A. S. Wingrove, and R. L. Caret, "Organic chemistry", ٣rd ed., Harper and Row, Publishers, New York, ١٠٨٧(١٩٨١).
٧٣. A. Dhasmana, P. J. Barthwal, R. B. Pandey, B. Ali, P. K. Bhargana, and S. S. Parnar, *J. Heterocyclic Chem.*, ١٨, ٣, ٦٣٥(١٩٨١); *Current Abstracts of Chemistry and Index Chemicus*, ٨٢, ٩٢٥, ٣١٥٤٦٢(١٩٨١).
٧٤. E. Richter, and E. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, ٧٨, ٥٨٤٨(١٩٥٦).
٧٥. A. S. Adzhibekyan, G. M. Sarkisyan, and E. A. Markaryan, *Arm. Khim. Zh.* ٢٨, ٩, ٧٤١(١٩٧٥); *Chemical Abstract* ٨٤, ٤٥٨, ٣٠٩٩٧_g(١٩٧٦).

٧٦. L. F. Wiggins, J. W. James, and M. W. Gittos, Am. Patent, ٣,٩٣٠,٠٠٦, (Cl. ٤٢٤-٢٠٤; A٦١K), ٣٠ Dec. ١٩٧٥; Chemical Abstract ٨٤, ٣٠٩, ١٤٠٧٤٩k(١٩٧٦).
٧٧. A. Bennech, H. Torc, and A. Undimain, Acta Chem. Scand., ٣٧, ٢, ٣٠١٩(١٩٨٣); Chemical Abstract ٩٤, ١٠٥٢٨_w(١٩٨٣).
٧٨. D. S. Cooper, and N. Engle, J. Med. Chem., ١٣, ١٣٥٣(١٩٨٤).
٧٩. M. W. Geiger, Eur. Patent ٨٢٨.٠٣٦, ClG٠٣C١١٦٨, (١٩٨٩); Chemical Abstract ١١٢, ٦٦٧(١٩٩٠).
٨٠. C. O. Louis, J. Org. Chem., ١, ٥٥(١٩٩٠).
٨١. J. C. Katakya, and M. W. Dutta, J. Indian Chem. Soc., ٦٩, ١٦٧(١٩٩٢).
٨٢. H. C. Chua, A. K. Y. Tan, C. B. Tan, and H. Tjia, Neurol. J. Southeast Asia, ٤, ٢٥(١٩٩٩).
٨٣. K. D. Tripathi, "Essentials of medical pharmacology", ٤th ed., Jaypee Brothers, Medical Publishers (P) Ltd., Daryaganj, New Delhi, ٣٦٦(١٩٩٩).
٨٤. S. Marmor, "Organic chemistry a brief course", Harcourt Brace Jovanovich, Inc., Orlando, Florida, ٢٨٦(١٩٨٧).
٨٥. R. J. Boxer, "Essentials of organic chemistry", McGraw-Hill Co., Inc., Kerper Boulevard, Dubuque, Iowa, ٣٦٠(١٩٩٧).
٨٦. S. Patai, "The chemistry of amidines and imidates", John Wiley and Sons, Inc., London, ٣٧(١٩٧٥).
٨٧. A. A. Saeed, and M. J. Habib, J. Iraqi Chem. Soc., ١٢, ٢, ٢٧١(١٩٨٧).
٨٨. L. J. Bellamy, "The infra-red spectra of complex molecules", ٢nd ed., Richard Clay and Co., Ltd., Bungay, Suffolk, ١٣٢(١٩٦٤).
٨٩. H. M. Al-Hazimi, and M. I. Al-Hassan, "Organic chemistry", ٢nd ed., Al-Kheraijy Library, Oliya, Riyadh, ٢٤٥(١٩٩٠).
٩٠. J. McMurray, "Fundamentals of organic chemistry", ٤th ed., Brooks/Cole Publishing Co., Pacific Grove, California, ٣٦٤(١٩٩٨).
٩١. H. H. Willard, L. L. Merritt, J. A. Dean, and F. A. Settle, "Instrumental methods of analysis", Litton Educational Publishing, Inc., Belmont, California, ١٨١(١٩٨١).
٩٢. A. E. Derome, "Modern NMR techniques for chemistry tesarh", Pergamon Press, Headington Hill Hall, Oxford, ٣٢(١٩٨٧).

Abstract

The work described in this thesis was undertaken at the University of Babylon between October ٢٠٠٠ and October ٢٠٠١ under the supervision of Dr. Ali A. Al-Fatlawy and Dr. Obaid H. Al-Shemmiry. Except where indicated by reference, it is the original work of the author and has not been submitted for any other degree.

Fifteen derivatives of barbituric acid were synthesized and characterized, starting with Schiff bases: *N*-benzylidene pyridineamines (I) were synthesized by condensation of ٢-, ٣-, and ٤-aminopyridine with aromatic aldehydes in boiling absolute ethanol.

The reaction of Schiff bases with benzoyl chloride in dry benzene afforded *N*-(α -chlorobenzyl)-*N*-pyridyl benzamides (II).

Guanidine carbonate underwent a nucleophilic substitution reaction with *N*-(α -chlorobenzyl)-*N*-pyridinyl benzamides (II) in basic medium to give the corresponding guanidine derivatives: *N*-benzoyl-*N*-pyridyl aminobenzylguanidines (III).

Diethyl malonate DEM underwent condensation in basic medium with *N*-benzoyl-*N*-pyridyl aminobenzylguanidines (III) to give barbituric acid derivatives: ٢-(*N*-benzoyl-*N*-pyridyl aminobenzyl)-aminobarbituric acids (IV).

These barbituric acid derivatives were identified by their m.ps, elemental analysis (CHN), IR spectra, UV-Vis. spectra, FTIR spectra, and ¹HNMR spectra.

The barbiturates have long been known to possess hypnotics activity, and it is hoped that our compounds would do so.

Synthesis And Characterisation Of Some Barbituric Acid Derivatives Via Schiff Bases

A Thesis
Submitted To Council Of
College Of Science

University Of Babylon

In Partial Fulfillment Of Requirement

For The Degree Of Master Of Science

In Chemistry

By

Mohammed Hadi Saeed Al-Douh

B. Sc. Chemistry-Sana'a University-1990.

September ۲۰۰۲