مجلة القادسية للعلوم الصرفة المجلد (11) العدد (1) لسنة 2006

تحضير مشتقات جديدة للسكرين

قاسم محمد حلو
كلية علوم المثنى

طالب عبد الحسين موسى
كلية علوم المثنى

خالد جواد العادلي
كلية التربية

جامعة القادسية

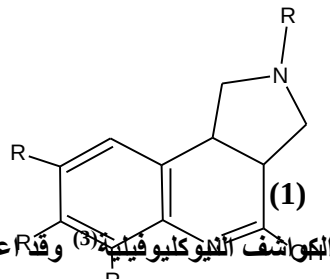
الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير قواعد شف بتكاثف الأمينات الاروماتية الأولية مع البنزلدهيد في الايثانول المغلي بوجود بضع قطرات من حامض ألخليك الثلجي. ثم تفاعل قواعد شف المحضرة مع Propionoyl Chloride في البنزين الجاف كمذيب فأعطت بلورات من N-α-chlorobenzylpropanilides .

تم صهر السكرين مع مركبات N-α-chlorobenzylpropanilide بدرجة انصهار الهاليد العضوي,لحين انتهاء خروج غاز HCl. شخصت مركبات N-α-Sacchrylbenzylpropanilides بالطرق الطيفية والفيزياوية .

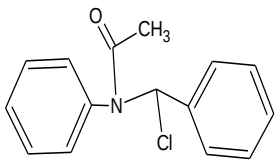
المقدمة:- Introduction

اتجهت العديد من الدراسات في الآونة الأخيرة إلى استخدام قواعد شف في تحضير العديد من المركبات إذاستطاع العالمان Forster &Decker باستخدام قواعد شف في تحضير الأمينات الثانوية[1] . كما حضرت منها مشتقات ل Pyrroloqunioline alcaloids (1) والمحتوية على مجموعة imine والتي تعد من المنتجات الطبيعية[2] .

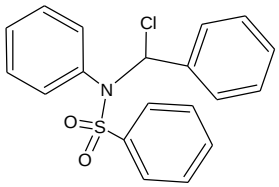


(1)

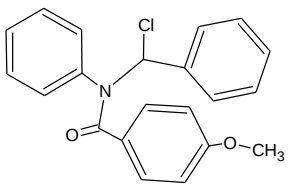
لقد أشارت بعض الدراسات إلى ميل قواعد شف للتفاعل مع بعض الكواشف الديوكليوفيلية[3] وقد اعتمدت سرعة التفاعل إلى الترتيب التالي للكاشف (H-P<H-S < H-N < H-O) . كما حضرت من قواعد شف مركبات ذات فعالية بيولوجية[6,5,4] (2) ,(3), (4),(5).



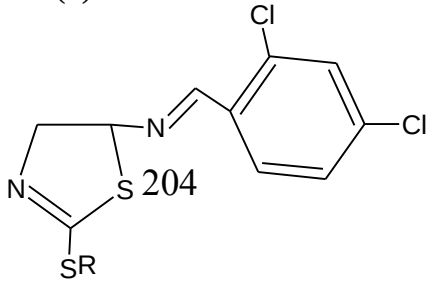
(2)



(3)

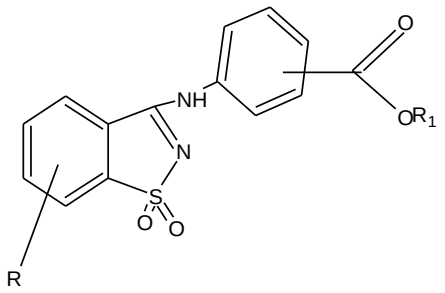


(4)



(5) **R=H , Me**

يعتبر السكرين ومشتقاته من المركبات المهمة في مختلف المجالات ففي المجال الطبي مثلا, تستخدم المركبات (6) Phenylaminobenzisothiazoles المحضرة عام 1985 لخفض مستوى الكوليسترول Cholesterol و الكلسريدات الثلاثية Triglycerides في الدم[7] .

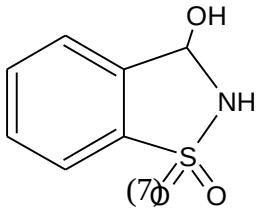


R= Halogen

R_1= H, alkali metals, earth metals

(6)

كما يستخدم المركب (7) كدواء ضد البكتريا والفطريات[8]



(7)

الجزء العملي :-

سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء بجهازFTIR- 8400S المجهز من شركة Shimadzu وسجلت أطياف الأشعة فوق البنفسجية بجهازSpectrophotometer - TRSP المجهز من شركة Triup International Corp. وقيست نقاط الانصهار بجهاز قياس الانصهار الكهرو حراري Stuart Melting Point Appartus.

تحضير قواعد شف :-

في دورق دائري سعته (50) مل مزود بمكثف, وضع 0.01 مول (0.93) مل من الانلين و **0.01 مول** (1.1) مل من البنزلدهيد في 10 مل كحول اثيلي مطلق وقطرة من حامض الخليك **الثلجي, صعد المزيج على حمام مائي لمدة 30 دقيقة, ترك المزيج ليبرد ثم وضع في حمام مثلج فانفصلت بلورات N-benzlidenbenzeneamines . غسلت بمحلول 2% HCl ثم بماء مقطر وأعيدت بلورتها من الايثانول. في الجدول (1) نقاط انصهار Schiff`s Bases والنسبة المئوية للمنتوج وكذلك قيم λ_{Max} و في الجدول (2) أطياف الأشعة تحت الحمراء في أقراص KBr.**

تحضير N-α- chlorobenzylpropanilide :-

في دورق دائري سعته (50) مل مزود بمكثف, وضع 0.011 مول (2.1) غم من N-benzlidenbenzeneamines في 10مل بنزين, أضيف إليه 0.011 مول (1) مل من Propionoyl chloride قطرة فقطرة مع التحريك. صعد المزيج في حمام مائي لمدة ساعة واحدة. ترك المزيج ليبرد فانفصلت بلورات N-α-chlorobenzylpropanilides غسلت بماء مقطر, أعيدت بلورتها من الايثانول – الماء بنسبة (1-1). في الجدول (3) نقاط انصهارN-α-chlorobenzylpropanilide والنسبة المئوية للمنتوج وكذلك قيم λ_{Max} وفي الجدول (4) أطياف الأشعة تحت الحمراء في أقراص KBr.

تحضير N-α- Saccharylbenzylpropanilide :-

في دورق دائري سعته (50) مل, وضع 0.005 مول (1.49) غم منN-α- chlorobenzylpropanilide و 0.005 مول (1.0)غم من السكرين سخن المزيج عند درجة انصهار الهاليد العضوي لمدة(4) ساعات, ترك المزيج ليبرد ثم أضيف إلى البلورات المتكونة 10 مل ايثانول , رشح المزيج وبرد فا انفصلت بلورات N-α-Saccharylbenzylpropanilides . رشحت البلورات المتكونة وغسلت بمحلول 2% كربونات الصوديوم ثم أعيدت بلورتها من الايثانول.

في الجدول (5) نقاط انصهار مركبات N-α- Saccharylbenzylpropanilides ونسب المنتوج وقيم λ_{Max} وفي الجدول (6) قيم امتصاص أطياف الأشعة تحت الحمراء باستخدام أقراص KBr لهذه المركبات .

النتائج والمناقشة Results and Discussion :-

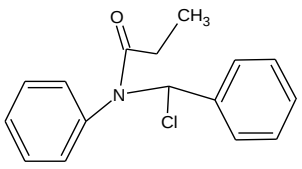
في هذه الدراسة تم تحضير قواعد شيف بتكاثف كميات مولية متكافئة من الأمينات الاروماتية الأولية مع الالدهيدات الاروماتية في الايثانول المغلي. بوجود بضع قطرات من حامض ألخليك الثلجي[12,11,10,9].

$$ArNH_2 + \bar{A}rCHO \xrightarrow{H^+} ArN=CH\,\bar{A}r + H_2O$$

تمت متابعة التفاعل طيفيا بظهور حزمة امتصاص C=N عند (1630) سم$^{-1}$ واختفاء حزمة امتصاص C=O عند (1660) سم$^{-1}$ في أطياف الأشعة تحت الحمراء IR. تم تشخيص قواعد شف المحضرة بنقاط الانصهار وأطياف الأشعة تحت الحمراء و أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية الجداول (1), (2).

بالرغم من ضعف قواعد شيف كقواعد وككواشف نيوكليوفيلية[13] الا أنها تتفاعل مع هاليدات الأحماض الفعالة, إذ تتفاعل مع Propionyl Chloride في البنزين الجاف لتعطي مركبات N-α-chlorobenzylpropanilides.

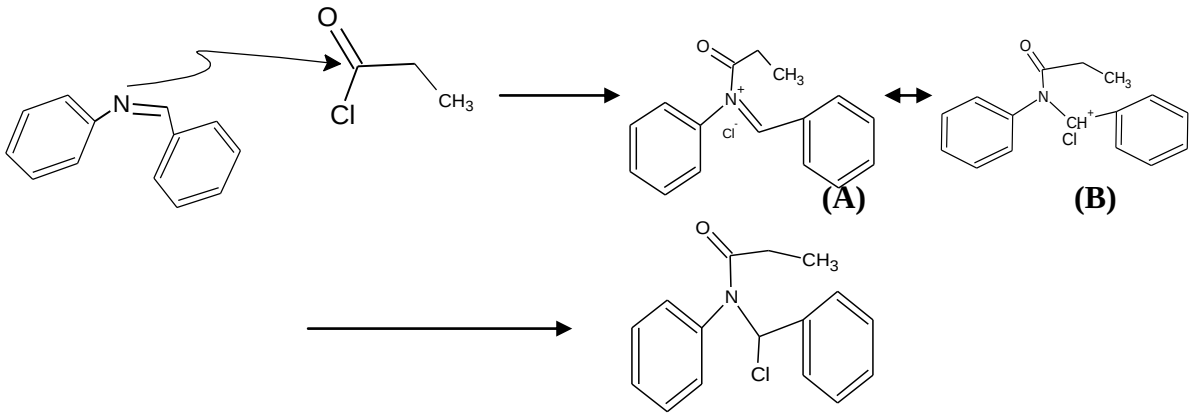
$$C_6H_5N=CHC_6H_5 + CH_3CH_2CO\,Cl \xrightarrow[\text{Ref. 30Min}]{\text{Benzene}}$$



وقد تمت متابعة التفاعل طيفيا باختفاء حزمة امتصاص C=N **عند (1630) سم$^{-1}$ وظهور حزمة امتصاص C=O عند (1670) سم$^{-1}$ وظهور حزمة C-Cl عند (800) سم$^{-1}$ في أطياف الأشعة تحت الحمراء لهذه المركبات .**

شخصت مركبات N-α-chlorobenzylpropanilides بنقاط الانصهار , وأطياف الأشعة تحت الحمراء IR, وأطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية. جدول (3), (4).

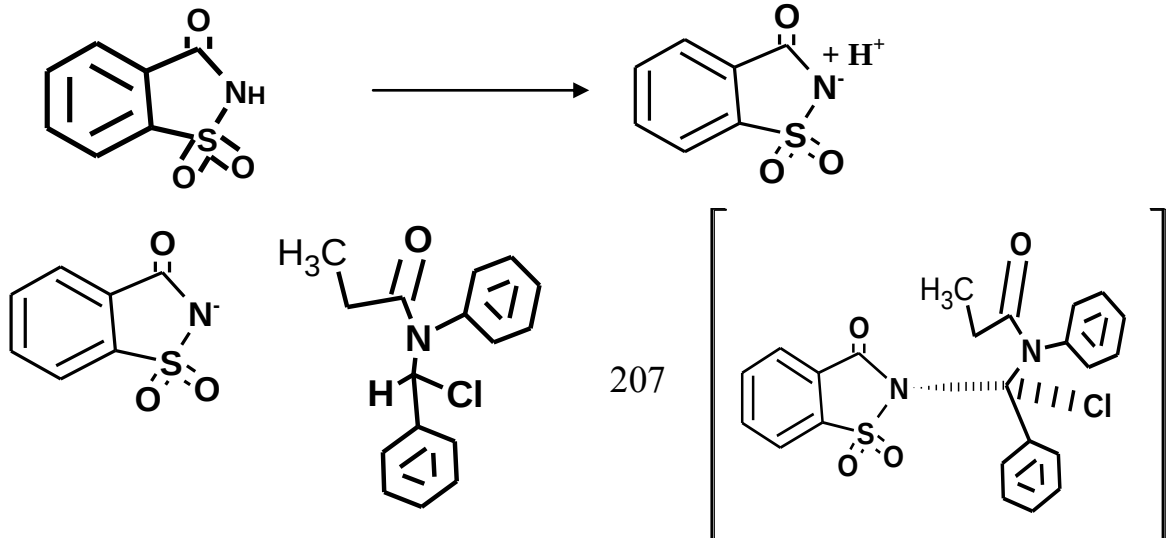
تمتلك مركبات N-α-chlorobenzylpropanilides مركزا كيرا ليا ويتوقع أن تكون فعالة بصريا. ويتوقع أن توجد بشكل مزيج راسيمي[4] (Racemic Mixtures). لم تجر أي محاولة لفصل هذا المزيج , ويعتقد أن التفاعل يسير وفق الميكانيكية التالية :-



تعد مركبات N-α-chlorobenzylpropanilides من هاليدات البنزايل ويتوقع أن تكون فعالة تجاه الكواشف النيوكليوفيلية [5] , فقد وجد أنها تتفاعل مع السكرين في الصهر المباشر, إذ يسخن مزيج من كميات مولية متكافئة من السكرين Saccharine نقطة انصهاره (°C 220) ومشتقات ال N-α-chlorobenzylpropanilides كل مشتق عند نقطة انصهاره في مسخن معدني وقد تمت متابعة التفاعل طيفيا باختفاء حزمة امتصاص C-Cl عند (800) سم$^{-1}$ وظهور حزمتي امتصاص مجموعة SO_2 عند (1340) سم$^{-1}$,(1170) سم$^{-1}$ في أطياف الأشعة تحت الحمراء. الجدول (6).

وبنا ان المركبات المحضرة حاملة للون يتوقع أن تكون قمم امتصاصها ضمن المنطقة المرئية إذ كانت قيم λ_{Max} للمركب N-α- Saccharylbenzylpropanilide (590 nm) أما قمم الامتصاص لبقية المشتقات يبينها الجدول (5). شخصت مركبات N-α- Saccharylbenzylpropanilides بنقاط الانصهار و أطياف الأشعة تحت الحمراء IR و أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية. الجداول (5), (6) والأشكال (1),(2),(3) .

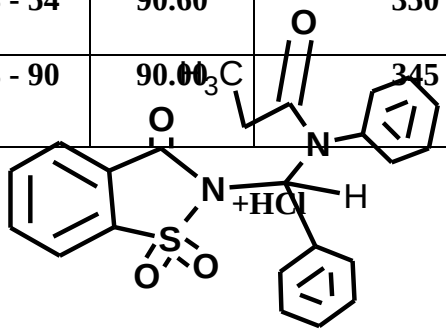
تعد تفاعلات الصهر نوعا من تفاعلات إحلال المذيب (Solvolysis Reaction) والتي يسلك فيها احد مكونات المزيج كمادة متفاعلة وكمذيب في نفس الوقت. يعتقد إن التفاعل يسير من خلال ميكانيكية مشابهة الى ميكانيكية SN^2 المعروفة في هذا الصدد وكما يلي :-



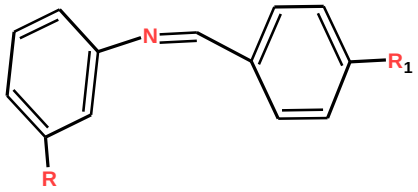
+ ⟶

substituents	m.p C°	Yield %	λ Max nm
R,R_1 =H	50	80.00	360
R= m- NO_2 R_1= H	53 - 54	90.60	350
R= H R_1=P- $N(Me)_2$	88 - 90	90.00	345

T.S



جدول (1) نقاط انصهار(m.p), قيم λ_{Max} والنسبة المئوية للمنتوج لمركبات N-benzlidenbenzeneamine



	Characteristic absorption bands cm^{-1}

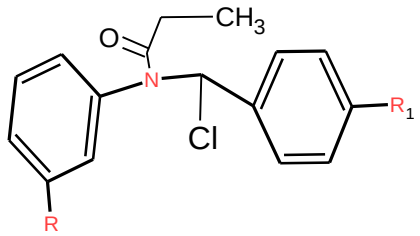
	V*C=N	VC=C Aromatic	Additional peacks
R,R_1 =H	1630	1585 – 1480	1190 VC-N Bend
R= m- NO_2 R_1= H	1620	1590 – 1490	750 VC-H o.o.p*** disubstituted benzene
R= H R_1=P- N(Me)$_2$	1630	1575 – 1505	1400 V CH_3 St**.

جدول (2) قمم امتصاص المجاميع الفعالة في طيف الأشعة تحت الحمراء IR لمركبات N-benzildenebenzeneamine في أقراص KBr.

V* = Vibration , St** = Symmetrical , o.o.p*** = Out of planning

جـــــدول (3) نقــــاط انصـــــــهار(m.p), قــــيم λ_{Max} والنســـــبة المئويـــــة للمنتــــوج لمركبـــــات N-αchlorobenzylpropanilides

substituents	m.p °C	Yield %	λ_{Max} nm
R,R_1 =H	99 -101	61.50	380
R= m- NO_2 R_1= H	158- 160	42.94	370
R= H R_1=P- N(Me)$_2$	210 - 213	40.00	360

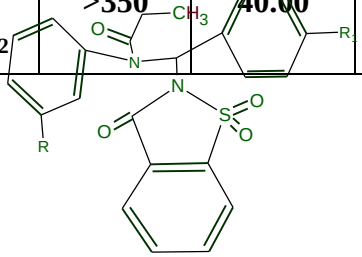


جدول (4) قمم امتصاص المجاميع الفعالة في طيف الأشعة تحت الحمراء IR لمركبات N-α-chlorobenzylpropanilide في أقراص KBr.

Substituents	Characteristic absorption bands cm^{-1}			
	VC=O	VC=C Aromatics	VCH_3 St.	Additional peacks
R,R_1 =H	1670	1500- 1600	1350	800 VC-Cl
R= m- NO_2 R_1= H	1700	1550- 1600	1360	810 VC-Cl
R= H R_1=P- $N(Me)_2$	1650	1550- 1600	1400	830 VC-Cl

جدول (5) نقاط انصهار(m.p), والنسبة المئوية لمركبات قيم λ_{Max} للمنتوج N-α-Saccharylbenzylpropanilides

substituents	m.p. C°	Yield %	λ_{Max} nm
R,R_1 =H	150- 152	61.50	350 - 590
R= m- NO_2 R_1= H	250-253	42.94	540
R= H R_1=P- $N(Me)_2$	>350	40.00	340 - 500

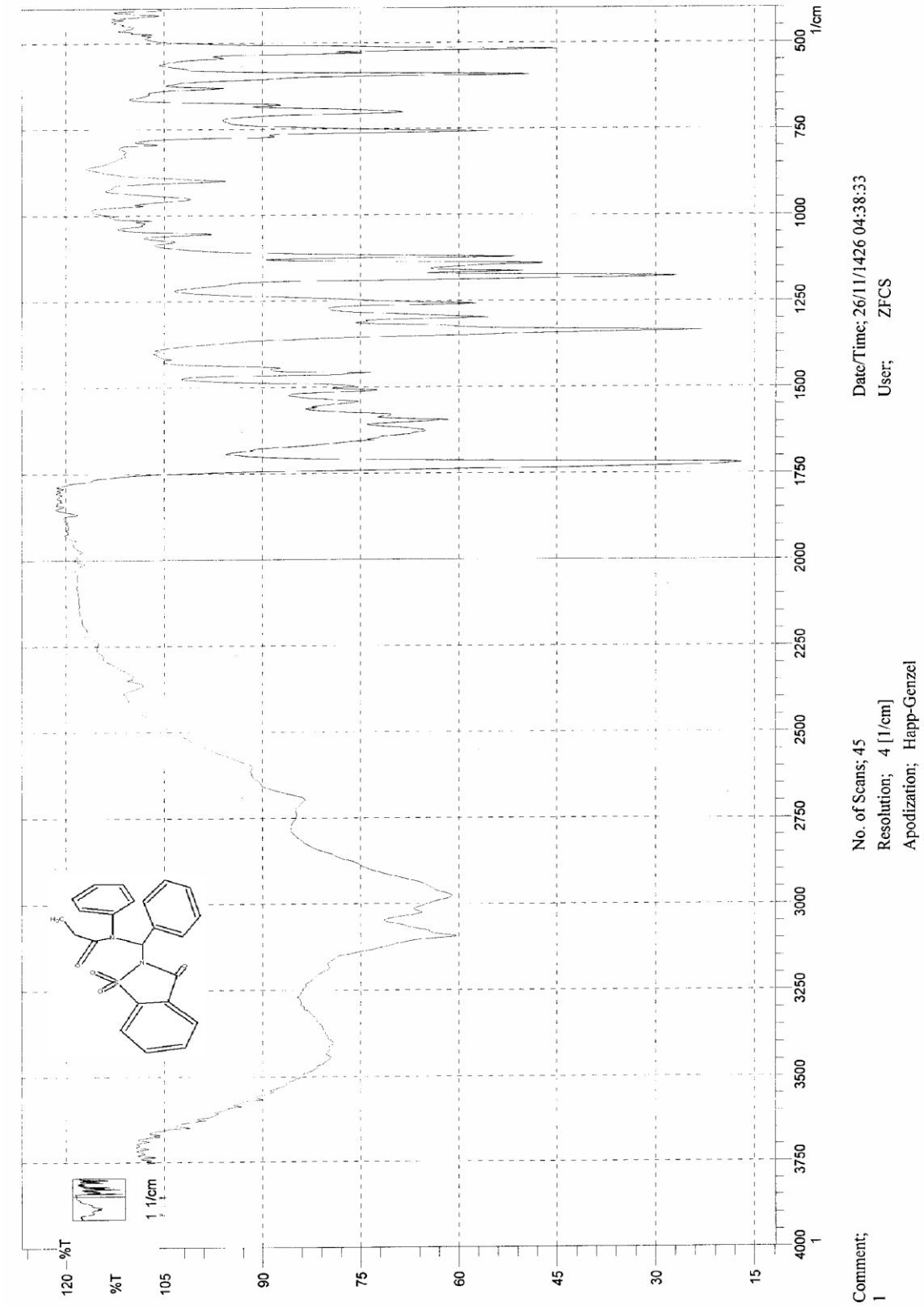


جدول (6) أطياف الأشعة تحت الحمراء لمركبات N-α-Saccharylbenzylpropanilde

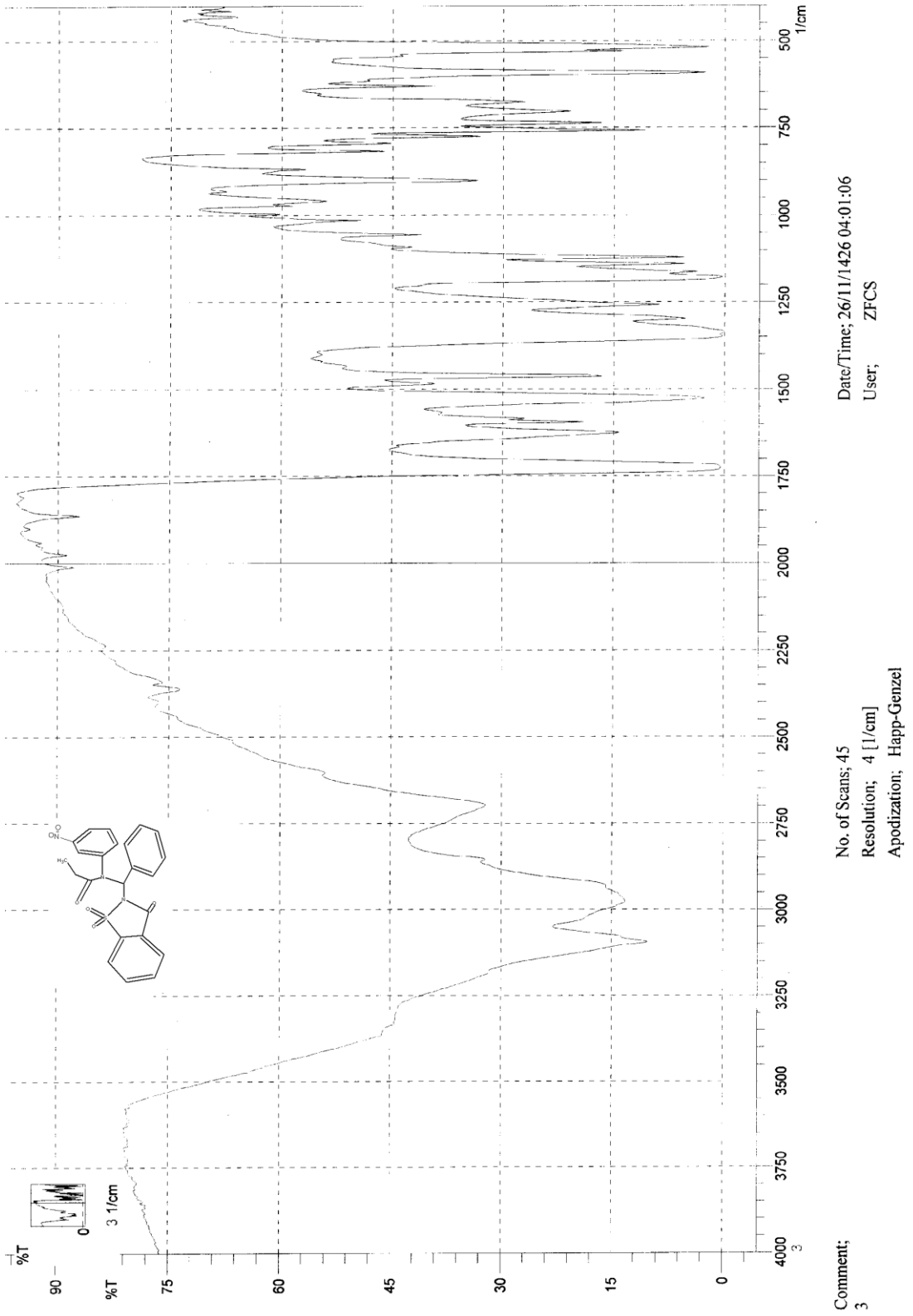
Fig.	Substituents	Characteristic absorption bands cm^{-1}				
		VC=O (1)	VC=O (2)	Vas^*SO_2	$VsSO_2$	Additional peacks
1	R,R_1 =H	1750	1650	1340	1170	750 disubstituted benzene
2	R= m- NO_2 R_1= H	1750	1660	1350	1180	2700 VC-H St. Benzaylic

3	**R= H R_1=P-N(Me)$_2$**	**1740**	**1640**	**1350**	**1190**	**750 disubstituted benzene**

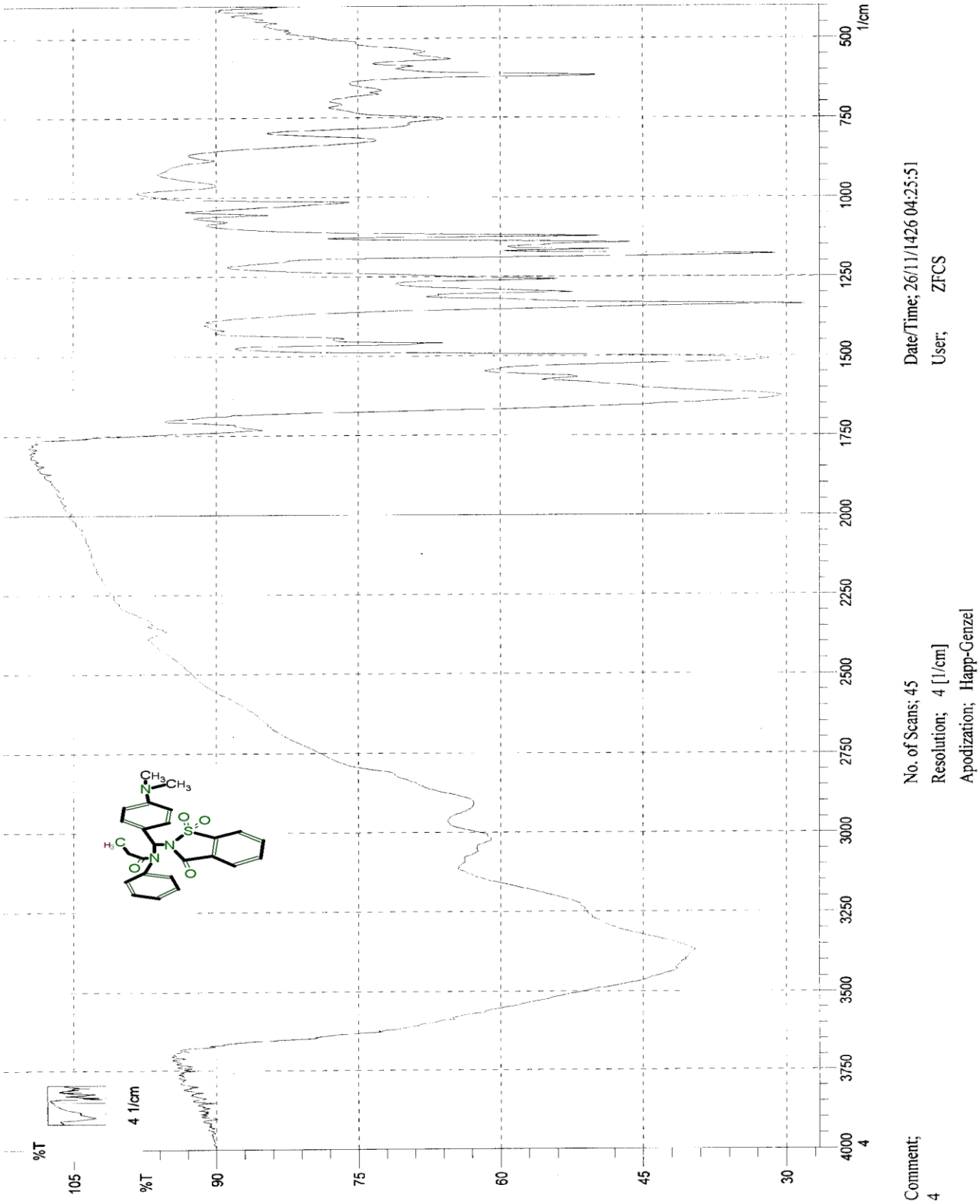
as* = asymmetrical



شكل رقم (1) طيف المركب N-α-Sacharylbenzylpropanilide في KBr.



شكل رقم (2) طيف المركب N-α-Sacharylbenzyl-3-nitropropanilide فيKBr.



%T
105
90
75
60
45
30
4 1/cm
4000
3750
3500
3250
3000
2750
2500
2250
2000
1750
1500
1250
1000
750
500
1/cm
Comment;
4
No. of Scans; 45
Resolution; 4 [1/cm]
Apodization; Happ-Genzel
Date/Time; 26/11/1426 04:25:51
User; ZFCS

شكل رقم (3) طيف المركب N-α-Sachary-4-N,N-dimethylbenzylpropanilide في KBr.

References

1- Internet References (1998) Web :-

http://www.pmf.ukim.edu.mk/PMF/Chemistry/Hemija.html

2- Internet References (2004) Web :-
http://www.uniheidelberg.de/institute/fak12/AC/comba/gk850/pdf/bb03/bb03_pinter.pdf '#search='shiff%20bases.

3- Pak V.D., Gartman G.A., Perma State university, Perma, Russia (1998).

4- Hussein F.A., Hollo K. M., Iraqi J. of Chem. Vol. 26, No,1,P35- 41 (2000).

5- Hussein F.A., Hollo K. M., Iraqi J. of Chem. Vol. 26, No, 2, P 42- 50(2000).

6- Hojo, S. Sapan, C. A. , 70, 37, 771 (1971).

7- Trtsutaro N., shezumi H., Japan- Kokai, {Chem. Abst. , 104, (1986) 148862u}

8- Bronsdijk J. M., Practorius, Heinz Augest (Akzo N. V.), Eur. Pat. App., {Chem. Abst., 104 (1986) 148864w }.

9- Schiff H.,Ann;131,118(1864).

10- Patai S., "The Chemistry of The Carbon- Nitrogen Double Bond, John Wiley and Sons, New York 68 (1970).

11- Scholz M., Schumke A. and M.G. Numchstolt, J. Chem., 2,309 (1962).

12- Paddar S.N.Z., Anorg. Chem., 322,326(1963).

13- Hiskey R.G., and Gung G.M., J. Am. Chem. Soc., 85,578,(1969)

مجلة القادسية للعلوم الصرفة المجلد (11) العدد (1) لسنة 2006

Synthesis of some saccharine derivative

Kasim M. H. **Talib A.H. Mossa** **Kalid J. Al-adile**
Collage of science **Collage of science** **Collage of Education**
Al- Qadissia university

Abstract

In this paper Schiff's bases were prepared by condensation of primary aromatic amines and aromatic aldehydes. It was found that Schiff's bases react with propionyl chloride in refluxing dry benzene to give N-α-chlorobenzylpropanilides, the latter had reacted with saccharine by direct fusion to give N-α-Saccharylbenzylpropanilides. The new prepared compounds were identified by melting point and their IR and UV- Vis spectra. Table 5 & 6 , Fig 1 , 2 & 3.