

تحضير بعض مركبات 1, 3, 4-ثايدايازول والمشتقة من مركبات الكومارين

احمد خضر احمد علي عميري محمد عبيد
قسم الكيمياء - كلية التربية - جامعة الموصل
الموصل - العراق

تاريخ الاستلام تاريخ القبول
2005/3/8 2005/9/18

ABSTRACT

Substituted 1,3,4-thiadiazol are well know to have biological activity agent, and to have important uses in the medical, agriculture and industrial application, Several compounds of this group were synthesized from coumarin derivatives, the structure of the new compounds were established on bases of the elemental analysis , physical and spectral data.

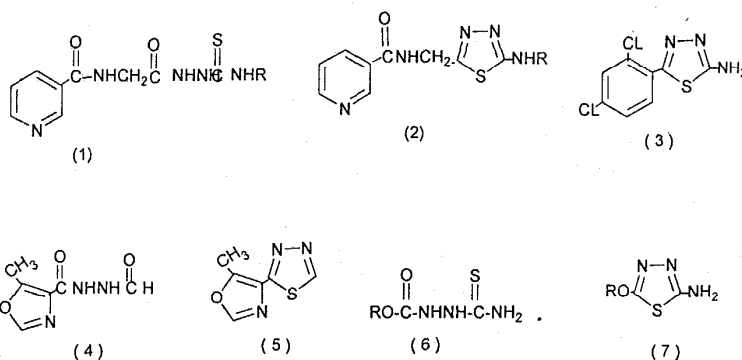
الخلاصة

تعد مركبات 1, 3, 4-ثايدايازول من المركبات المهمة والتي لها تأثيرات بايولوجية معروفة وكذلك تمتلك استخدامات مختلفة في المجالات الطبية والزراعية والصناعية مما دفع العديد من الباحثين إلى تحضير ودراسة مشتقات عديدة لهذه المركبات. تم في هذا البحث تحضير عدد من معوضات الثايدايازول وباستخدام مشتقات الكومارين كمواد أولية. شخّصت تراكيب المركبات المحضرة الجديدة بالطرق الطيفية والفيزيائية.

المقدمة

من الأسباب المهمة التي جعلت العديد من الباحثين يعملون على تطوير طرائق جديدة لتحضير مشتقات الثايدايازول هي التطبيقات الواسعة لهذه المركبات خصوصا في المجال البايولوجي كمركبات دوائية وفي المجال الصناعي كأصباغ¹ حيث أظهرت بعض مشتقات الثايدايازول فعالية ضد عدة أنواع من البكتريا² وكذلك أظهرت مشتقات أخرى فعالية ضد الفطريات³ وكذلك وجد إن بعض المشتقات اثبتت فعالية ضد السرطان⁴ واستخدم قسم من هذه المشتقات كمبيدات للإعشاب⁵ في حين استخدمت مشتقات أخرى للثايدايازول كأصباغ^{6,7}.

حضرت بعض معوضات 1, 3, 4-ثايدايازول (2) من خلال تحوّل معوضات الثاوسيميكاربازيد (1) باستخدام حامض الكبريتيك (8) ، كذلك استخدم حامض الفسفوريك المركز في عملية الغلق للحصول على معوضات أخرى للثايدايازول⁹ (3) ، وكذلك تم الحصول على مشتق الثايدايازول (5) من تفاعل 1-فورميل هيدرازيد (4) مع خماسي الكبريتيد ثنائي الفسفور¹⁰ ، إضافة الى ماتقدم فقد تم تحضير مشتقات الثايدايازول (7) من مركبات الثاوسيميكاربازيد (6) من خلال استخدام بيرو كسيد الهيدروجين كعامل مساعد¹¹ . في هذا البحث تم تحضير بعض مشتقات 1, 3, 4-ثايدايازول الجديدة .



الجزء العملي

تم قياس درجات الانصهار باستخدام جهاز Electro thermal Melting Point Apparatus وهي غير مصححة ، كما تم اجراء التحليل الدقيق للعناصر بواسطة جهاز (C.H.N.) Analyzer type 1106 Carlo Erba ، وكما تم قياس اطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون HNMR (1) باستخدام جهاز Hitachi Perkin-Elmer ، كمذيب مع رباعي مثيل السيلكون DMSO-d6 وباستخدام operting at 160MHz كمصدر داخلي ، أما طيف الأشعة تحت الحمراء فقد تم قياسه بجهاز Pye Unicam SP 1100 Infra red Spectrophotometr وباستخدام أقراص (KBr). أما طيف الأشعة فوق البنفسجية (U.V.) فتم قياسه باستخدام جهاز Unicam SP800 Ultra violet-visible spectrophotometer .

التحليل الدقيق للعناصر

Analysis			
	C.	H.	N.
Calc.	58.06	4.83	11.29
Found	57.88	4.68	11.13

الطريقة الثانية

يصعد مزيج من (0.05 مول) من الإستر (9) مع (25 سم³) من الهيدرازين المائي (99 %) لمدة (45 دقيقة) يبرد المحلول حيث يتكون راسب أبيض يفصل الراسب بالترشيح ويغسل بالماء وتعاد بلورته باستخدام الإيثانول.

تحضير الحامضين (4- مثل -7- كومارينيلوكسي) حامض الخليك¹⁵ (12) و كومارين-3- حامض كربوكسيل¹⁵ (13)

يصعد مزيج من (0.02 مول) من أحد الإسترين (9 أو 10) مع (0.65 مول، 39.3 غم) من حامض الخليك الثلجي و (0.57 مول، 18 سم³) من حامض الهيدروكلوريك المركز لمدة (ساعتين) بعدها يبرد الناتج ويضاف الى (250 غم) من مجروش الثلج ويترك لمدة (ساعتين) ثم يفصل الراسب المتكون بالترشيح ويغسل بالماء البارد وتعاد بلورته باستخدام الماء ، الثوابت الفزياوية والخواص الطيفية مبينة في الجدولين (1 و 5) .

تحضير [2- أمينو-5- (4- مثل -7- كومارينيلوكسي مثل)] - 1 ، 3 ، 4- ثايدايازول (14) و [2- أمينو-5- (3- كومارينيل)] - 1 ، 3 ، 4- ثايدايازول (15)

الطريقة الاولى¹⁶

يصعد مزيج من (0.005 مول) من أحد الحامضين (12 أو 13) مع (0.005 مول، 0.45 غم) من الثايسيميكاربازيد في (20 سم³) من أوكسي كلوريد الفسفور تصعيداً قويا لمدة (30 دقيقة) بعدها يبرد المزيج ويضاف (100 سم³) من الماء ثم يصعد المزيج لمدة (4 ساعات) . يبرد المزيج ويرشح ويعادل باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم فيتكون راسباً ، يفصل الراسب المتكون بالترشيح ويجفف وتعاد بلورته باستخدام الداوكسان . الثوابت الفزياوية والخواص الطيفية مبينة في الجدولين (2 و 6) .

الطريقة الثانية

يضاف (0.01 مول) من أحد الإسترين (9 أو 10) الى (0.01 مول، 0.9غم) من الثايبوسيميكاربازيد في (30 سم³) من أوكسي كلوريدالفسفور ، ويصعد المزيج بصورة قوية لمدة (ساعة واحدة) ، يبرد المزيج ويضاف إلية (100سم³) من الماء المثلج ثم يصعد لمدة (5 ساعات) ، بعدها يبرد المزيج ثم يرشح ويعادل الراشح باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم فيتكون راسب ، يفصل الراسب المتكون بالترشيح ويجفف وتعاد بلورته باستخدام الإيثانول. الثوابت الفيزيائية والخواص الطيفية مبينة في الجدولين (2 و6).

تحضير [1- (4- مثل -7- كومارينيلوكسي مثيل -كاربونيل)- 4- ثايبوسيميكاربازيد المعوض (16-18)]

الطريقة الأولى¹⁷:

يصعد مزيج من (0.002 مول، 0.496 غم) من الهيدرازيد (11) مع (0.002 مول) من أحد معوضات الأيزوثايبوسيانات في (40 سم³) من الايثانول المطلق لمدة (6 ساعات). يبرد المحلول فتفصل بلورات الراسب، يفصل الراسب المتكون بالترشيح وتعاد بلورتها باستخدام الايثانول.

الطريقة الثانية¹⁶ :

يذاب (0.01 مول) من الهيدرازيد (11) في (20سم³) من الايثانول ثم يضاف (0.01 مول) من أحد معوضات الأيزوثايبوسيانات و (0.01 مول، 0.4 غم) من (2 عياري) هيدروكسيد الصوديوم . يترك المزيج لمدة (24 ساعة) مع التحريك بدرجة حرارة الغرفة، بعدها يرشح المحلول ويحمض الراشح باستخدام حامض الهيدروكلوريك فيتكون راسب يفصل الراسب المتكون بالترشيح ويغسل بالماء وتعاد بلورته باستخدام الايثانول. الثوابت الفيزيائية والخواص الطيفية مبينة في الجدولين (3 و7).

تحضير [5- (4- مثل -7- كومارينيلوكسي مثيل) -2- أمينو معوض 1, 3, 4 - ثايدايازول¹⁸ (19-21)]

يضاف (10 سم³) من حامض الكبريتيك المركز الى (0.01 مول) من أحد معوضات الثايبوسيميكاربازيد (16-18) ويترك المزيج مع التحريك بدرجة حرارة الغرفة لمدة (4 ساعات) . بعد ذلك يضاف المزيج الى (100غم) من مجروش الثلج فيتكون راسب

يفصل الراسب المتكون بالترشيح ويغسل بالماء عدة مرات وتعاد بلورته باستخدام الايثانول. الثوابت الفيزيائية والخواص الطيفية مبينة في الجدولين (4 و 8).

تحضير [1- فورميل-2- (4-مثيل-7- كومارينايلوكسي مثيل كاربونيل) هيدرازين¹⁶] (22)

يصعد (0.25 مول، 6.2 غم) من الهيدرازيد (11) في (10 سم³) من حامض الفورميك (98%) لمدة (30 دقيقة) يبخر الناتج تحت الضغط المخلل والراسب الابيض المتكون يفصل الراشح المتكون بالترشيح ويغسل بالماء المثلج ، ثم يجفف وتعاد بلورته باستخدام الميثانول .درجة الانصهار 180 م، النسبة المئوية 78% .

التحليل الدقيق للعناصر

Analysis	C.	H.	N.
Calc.	56.52	4.34	10.14
Found	56.28	4.29	10.03

تحضير [2- (4- مثيل -7- كومارينايلوكسي مثيل)-1، 3، 4-ثايدايازول¹⁶] (23)

يذاب (0.005 مول، 1.38 غم) من معوض 1-فورميل هيدرازيد (22) في 100 سم³ من الزايلين ثم يضاف (0.003 مول ، 0.7 غم) من خماسي كبريتيد ثنائي الفسفور. يصعد المزيج لمدة (ساعة واحدة) بعدها يبخر المذيب فيكون راسب بنيا يفصل الراسب المتكون بالترشيح وتعاد بلورته باستخدام الميثانول.درجة الانصهار 128-130 م. النسبة المئوية 45% .

التحليل الدقيق للعناصر

Analysis	C.	H.	N.
Calc.	56.93	3.64	10.21
Found	56.44	3.51	10.09

الطريقة الثانية

يضاف (0.01 مول) من أحد الإسترين (9 أو 10) الى (0.01 مول، 0.9غم) من الثايوسيميكاربازيد في (30 سم³) من أوكسي كلوريدالفسفور ، ويصعد المزيج بصورة قوية لمدة (ساعة واحدة) ، يبرد المزيج ويضاف إلية (100سم³) من الماء المتلج ثم يصعد لمدة (5 ساعات) ، بعدها يبرد المزيج ثم يرشح ويعادل الراشح باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم فيتكون راسب ، يفصل الراسب المتكون بالترشيح ويجفف وتعاد بلورته باستخدام الإيثانول. الثوابت الفيزياوية والخواص الطيفية مبينة في الجدولين (2 و6).

تحضير [1- (4- مثل -7- كوماريناييلوكسي مثيل كاربونيل) -4- ثايوسيميكاربازيد المعوض](16-18)

الطريقة الأولى¹⁷:

يصعد مزيج من (0.002 مول، 0.496 غم) من الهيدرازيد (11) مع (0.002 مول) من أحد معوضات الأيزوثايوسيانات في (40 سم³) من الايثانول المطلق لمدة (6 ساعات). يبرد المحلول فتتفصل بلورات الراسب، يفصل الراسب المتكون بالترشيح وتعاد بلورتها باستخدام الايثانول.

الطريقة الثانية¹⁶:

يذاب (0.01 مول) من الهيدرازيد (11) في (20 سم³) من الايثانول ثم يضاف (0.01 مول) من أحد معوضات الأيزوثايوسيانات و (0.01 مول، 0.4 غم) من (2 عياري) هيدروكسيد الصوديوم . يترك المزيج لمدة (24 ساعة) مع التحريك بدرجة حرارة الغرفة، بعدها يرشح المحلول ويحمض الراشح باستخدام حامض الهيدروكلوريك فيتكون راسب يفصل الراسب المتكون بالترشيح ويغسل بالماء وتعاد بلورته باستخدام الايثانول. الثوابت الفيزياوية والخواص الطيفية مبينة في الجدولين (3 و7).

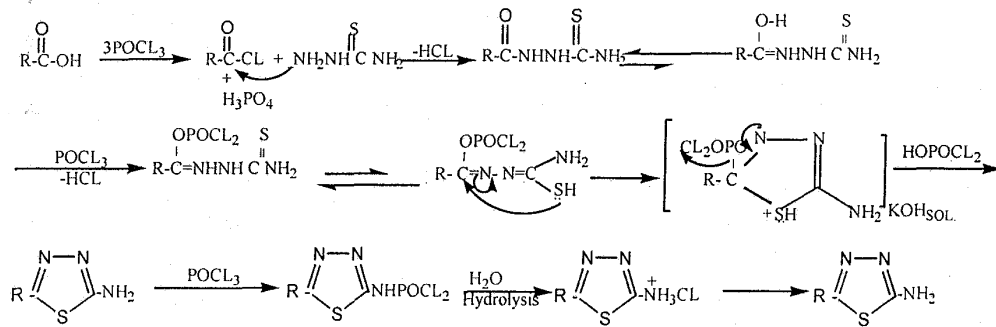
تحضير [5- (4- مثل -7- كوماريناييلوكسي مثيل) -2- أمينو معوض 1, 3, 4 - ثايدايازول¹⁸] (19-21)

يضاف (10 سم³) من حامض الكبريتيك المركز الى (0.01 مول) من أحد معوضات الثايوسيميكاربازيد (16-18) ويترك المزيج مع التحريك بدرجة حرارة الغرفة لمدة (4 ساعات) . بعد ذلك يضاف المزيج الى (100غم) من مجروش الثلج فيتكون راسب

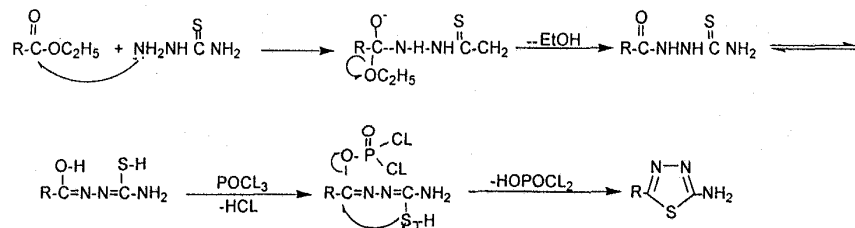
($1740 - 1750 \text{ cm}^{-1}$)، حيث تظهر مجموعة كربونيل اللاكتون عند تردد أقل بسبب وجود التعاقب مع الأصرة المزدوجة²¹.

أما طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون فإظهر حزمة عند (2.1 ppm) تعود إلى بروتونات المثل وحزمة أحادية عند (6.2 ppm) تعود إلى بروتون المجموعة (=CH) في الموقع 3 بخصوص المركب (12)، كما ظهرت حزمة عند (8.7 ppm) تعود إلى بروتون مجموعة (=CH) في الموقع (4) بخصوص المركب (13) وظهرت حزم متعددة عند (6.7 - 7.6 ppm) تمثل البروتونات الأروماتية، كذلك ظهرت حزمة أخرى في المجال (8.8 - 9.0 ppm) عائدة إلى بروتون المجموعة (O-H) الحامضية. بينما أعطى طيف الأشعة فوق البنفسجية حزما لأعلى امتصاص عند أطوال موجية تتراوح بحدود ($263 - 306 \text{ nm}$) الخواص الطيفية موضحة في الجدول (5).

تم تحضير 2-أمينو-1، 3، 4-ثايدايازول (14، 15) بطريقتين الأولى عن طريق تفاعل معوضات الحامض الكربوكسيلي (12 أو 13) مع الثايسوسيميكاربازيد بوجود أوكسي كلوريد الفسفور¹⁶. والذي يمر من خلال ميكانيكية تكوين كلوريد الحامض الذي يعاني بعدها من عملية هجوم نيوكليوفيلي من قبل مجموعة الأمينو في الثايسوسيميكاربازيد، وبعد ذلك تحدث عملية الحوالة الضمنية مع طرح جزيئة ماء لتعطي حلقة الثايدايازول، ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل المقترحة²² كما يأتي.



والثانية عن طريق مفاعلة الاستر (9 أو 10) مع الثايسوسيميكاربازيد بوجود أوكسي

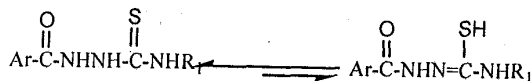


كلوريد الفسفور والميكانيكية المقترحة لهذا التفاعل تتضمن الخطوات التالية.

تم التأكد من صحة تركيبي هذين المركبين من خلال الطرق الطيفية، إذ تميز طيف الأشعة تحت الحمراء باختفاء حزمة امتصاص المط لمجموعة كاربونيل الحامض الكاربوكسيلي واختفاء حزمة مط لمجموعة (O-H) وظهور حزمة عند (1660 cm^{-1}) (1655) تعزى الى اهتزاز المط لمجموعة (C=N) فضلا عن حزمة مط للمجموعة (N-H) في المدى $(3250-3400\text{ cm}^{-1})$.

أما طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون فتميز باختفاء الحزمة العائدة لامتصاص بروتون المجموعة (O-H) التي تعود إلى الحامض الكاربوكسيلي وظهور حزمة عريضة عند $(3.0-4.0\text{ ppm})$ تعود لإزاحة بروتونات مجموعة (NH₂) المعوضة على حلقة الثايدايازول وظهرت بقية الحزم في المناطق المتلها لها. كما أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية حزما لأعلى امتصاص عند مدى الأطوال الموجية $(310-330\text{ nm})$ max. الخواص الطيفية مبينة في الجدول (6).

تم مفاعلة الهيدرزيد (11) مع معوضات الايزوثايسانات للحصول على (18) والذي تم حولتهم باستخدام حامض الكبريتيك إلى مشتقات الثايدايازول. عند تشخيص مشتقات الثايسيميكاربازيد (18-16) باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء ظهرت حزما عند $(1725-1760\text{ cm}^{-1})$ وهي تعود إلى مط مجموعة الكاربونيل وحزم عند التردد $(3200-3350\text{ cm}^{-1})$ وهي تعود إلى مجموعة (N-H)، وحزم عند التردد $(1270-1300\text{ cm}^{-1})$ تعود الى مط مجموعة الثاينون (C=S) ولم تظهر حزمة مميزة لمجموعة الثاينول مما يؤكد وجود هذه المركبات بصيغة الثاينون في الحالة الصلبة.



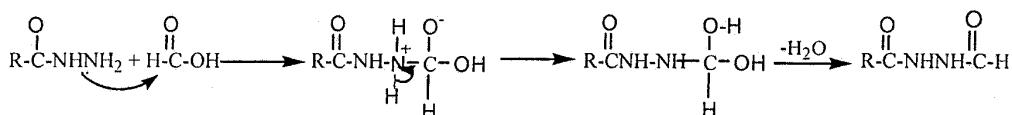
وأعطى الرنين النووي المغناطيسي للبروتون حزما تراوحت بين $(2.4-4.5\text{ ppm})$ تعود إلى أزاحة بروتونات كل من مجموعة (CSNH) ومجموعة (NHCS)، فضلا عن حزمة أحادية عند $(7.8-8.6\text{ ppm})$ تعود إلى بروتونات المجموعة (CONH). أما طيف الأشعة فوق البنفسجية فقد أعطى حزم اعلى امتصاص عند أطوال موجية بين $(324-333\text{ nm})$ max. الخواص الطيفية مبينة في الجدول (7) تم تحضير مركبات 1, 3, 4- ثايدايازول (21-19) عن طريق التحولق الضمني لمشتقات الثايسيميكاربازيد باستخدام حامض الكبريتيك المركز.

شخصت هذه المركبات بالطرق الطيفية ، إذ تميز طيف الأشعة تحت الحمراء باختفاء حزمة امتصاص مجموعة الكربونيل (C=O) ومجموعة الثايون (C=S) وظهور حزم عند $(1620-1650\text{cm}^{-1})$ تعزى إلى اهتزاز المط لمجموعة (C=N)

أما طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون فتميز باختفاء الحزم العائدة لآ زاحلت بروتونات المجموعتين (CONH) و (CSNH) اللتين تعودان الى الثايسيميكاربازيد وظهور إزاحة عند (4.8 - 5.0 ppm) تعود إلى بروتون المجموعة (N-H) ، وظهرت بقية الازاحات في المناطق المتوقعة لها .

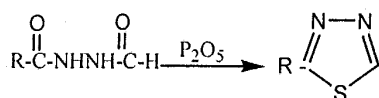
وأعطى طيف الأشعة فوق البنفسجية حزما لآعلى امتصاص عند مدى الأطوال الموجية $\lambda_{\text{max}}(320-330\text{ nm})$. الخواص الطيفية مبينة في الجدول (8) .

وكذلك تم تحضير معوض 1-فورميل (22) من مفاعلة هيدرازيد الحامض (11) مع حامض الفورميك ، ومن المتوقع أن ميكانيكية التفاعل هي كالأتي ²³ :

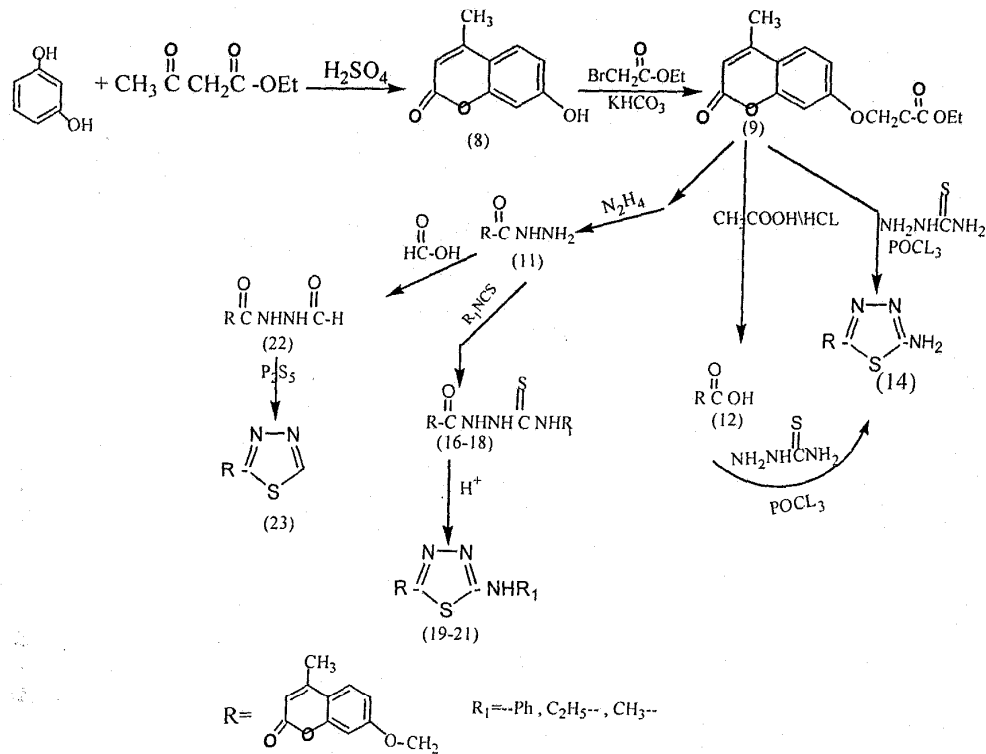


تم تشخيص هذا المركب بالطرائق الطيفية ، آذ أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء حزم مط مجموعة الكربونيل (C=O) العائدة للالديهيد عند (1685cm^{-1}) وللمجموعة كربونيل الهيدرازيد عند (1730cm^{-1}) وللمجموعة كربونيل اللاكتون عند (1760cm^{-1}) ، كما ظهرت حزمة عند (3400cm^{-1}) تعود إلى المجموعة (N-H) ، بينما أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية حزمة أعلى امتصاص عند طول موجي (250 nm) λ_{max} .

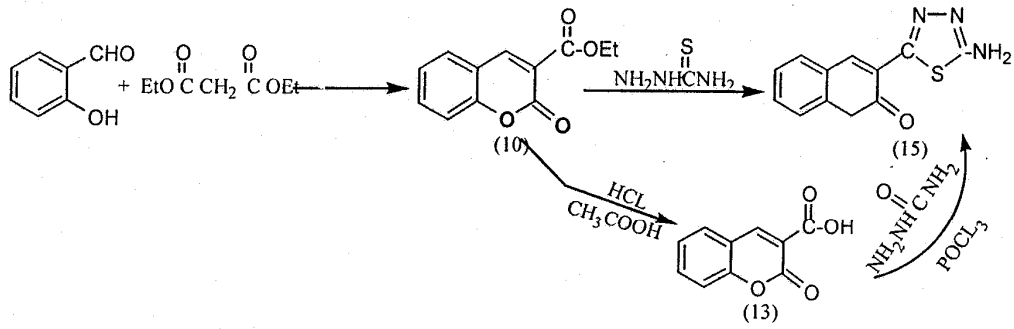
تتحولق مركبات 1-فورميل هيدرازيد الحامض الكربوكسيلي بوجود خماسي كبريتيد ثنائي الفسفور لتعطي 1 ، 3 ، 4-ثايدايازول (23) .



تم تشخيص هذا المركب بالطرق الطيفية حيث أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء
 حزمة عند (1640 cm^{-1}) عائدة لمجموعة $(\text{C}=\text{N})$, واختفت الحزم العائدة لمط
 مجموعة كربونيل الالدهايد ومجموعة كربونيل الهيدرازيد ومجموعة (N-H) , وأظهر
 طيف الأشعة فوق البنفسجية حزمة أعلى امتصاص عند طول موجي (392 nm) λ_{max} .

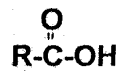


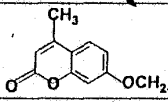
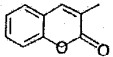
مخطط (1): يوضح تحضير بعض معوضات الثيايدازول المشتقة من 4-مethyl-7-هيدروكسي كومارين.



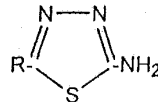
مخطط (2): يوضح تحضير 2-أمينو-5-(3-كومارينيل)-1،3،4-ثايدايازول المشتق من كومارين-3-كاربوكسيلات الاثيل .

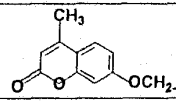
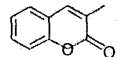
جدول (1): الثوابت الفيزيائية لمعوضات الحامض الكربوكسيلي



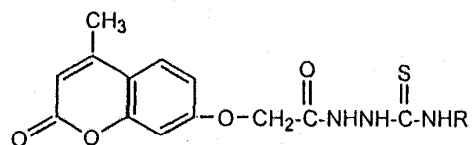
Compd. No.	R	M.P. °C	Yield %	Color	Analysis (Calc./ Found)		
					C.	H.	N.
12		169-170	98	أبيض	61.53 61.24	4.27 4.33	--
13		183-185	84	أبيض	63.13 62.86	3.15 3.09	--

جدول (2): الثوابت الفيزيائية لمعوضات 2-أمينو-1،3،4-ثيادايازول



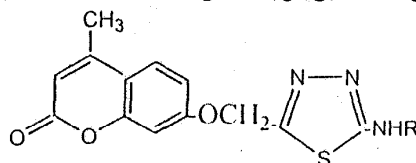
Compd. No.	R	M.P. °C	Yield %	Color	Analysis (Calc./ Found)		
					C.	H.	N.
14		218-220	40	أصفر	53.97 53.65	3.80 3.72	14.53 14.44
15		180-182	45	أصفر	53.87 53.39	2.85 2.93	17.44 17.06

جدول(3): الثوابت الفيزيائية لمعوضات الثاوسيميكاربازيد



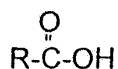
Compd. No.	R	M.P °C	Yield %	color	Analysis		
					Calc./ Found C.	H.	N.
16		178-180	78	أبيض	59.53	4.43	10.96
					59.28	4.38	10.79
17	CH ₃ CH ₂	224-5	60	أبيض	53.73	5.07	12.53
					53.28	4.97	12.42
18	CH ₃	170-2	75	أبيض	52.23	4.67	13.08
					51.98	4.73	12.96

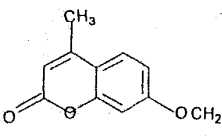
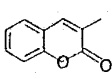
جدول(4): الثوابت الفيزيائية لمعوضات 1، 3، 4-ثايدايازول



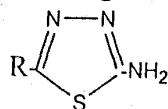
Compd. No.	R	M.P °C	Yield %	color	Analysis		
					Calc./ Found C.	H.	N.
19		187-9	90	أبيض	62.46	4.10	11.50
					61.98	4.06	11.39
20	CH ₃ CH ₂	228-230	71	أبيض	56.78	4.73	13.24
					56.37	4.64	13.09
21	CH ₃	245-7	58	اصفر فاتح	55.44	4.29	13.86
					54.98	4.21	13.69

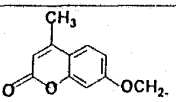
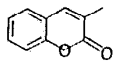
جدول (5): الخواص الطيفية لمعوضات الحامض الكربوكسي



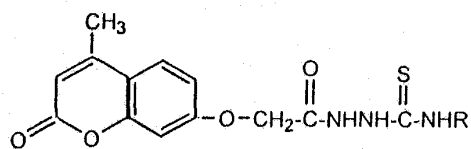
Compd. No.	R	U.V λ_{max} nm EtOH	I.R $\nu \text{ cm}^{-1}$			$^1\text{HNMR}$ $\delta(\text{ppm})$ Solv. DMSO-d6
			O-H	C=O	C=C	
12		263	3100	1750	1650	2.1 (s,3H) CH ₃ 4.8 (s,2H) OCH ₂ 6.2 (s, 1H) CH 6.7-7.6 (m,3H) Ar-H 9.0 (s, 1H) O-H
13		306	3000	1740	1600	7.2-7.6 (m,4H) Ar-H 8.7(s, 1H) CH 8.8 (s, 1H) O-H

جدول (6): الخواص الطيفية لمعوضات 2-أمينو-1، 3، 4-ثايدازول



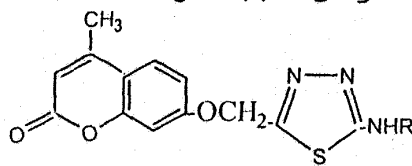
Compd. No.	R	U.V λ_{max} nm EtOH	I.R $\nu \text{ cm}^{-1}$		$^1\text{HNMR}$ $\delta(\text{ppm})$ Solv. DMSO-d6
			N-H	C=N	
14		330	3250	1655	2.1(s,3H) CH ₃ 3.8(b,2H)NH ₂ 5.2(s, 2H) OCH ₂ 6.1(s, 1H) CH= 6.7-7.5 (m,3H)Ar-H
15		310	3400	1660	4.0 (b, 2H) NH ₂ 7.2-7.63 (m,4H) Ar-H 8.8 (s, 1H) CH

جدول (7) : الخواص الطيفية لمعوضات الثيوسيميكاربازيد



Compd. No.	R	U.V λ_{\max} nm EtOH	I.R cm^{-1}		$^1\text{H NMR } \delta(\text{ppm})$ Solv. DMSO-d ₆
			N-H	C=O C=S	
16		324	3350 1280	1725	2.4(s,3H) CH ₃ 3.0(s,1H) CSNH 3.9(s,2H)NHCS 4.7(s,2H)OCH ₂ 6.0(s, 1H)C-H 6.7-7.8(m,8H) Ar-H 8.7 (b, 1H) CONH
17	C ₂ H ₅	330	3200 1270	1730	1.2(t,3H)CH ₃ 2.3(s,3H)CH ₃ 2.5(s,1H)CSNH 2.8(s,1H)NHCS 3.0(q,2H) CH ₂ 6.7-7.5(m,4H) CH,Ar-H 8.7(b,1H)CONH
18	CH ₃	333	3300 1300	1760	2.4(s,3H)CH ₃ 2.6(s,3H)NCH ₃ 2.7(s,1H) CSNH 2.9(s,1H)NHCS 4.9(s,2H)OCH ₂ 6.1(s,1H)CH 6.7-7.8(m,3H) Ar-H 8.8(b,1H) CONH

جدول (8) : الخواص الطيفية لمعوضات 1، 3، 4- ثايدايازول



Compd . No.	R	U.V λ_{\max} nm EtOH	I.R vcm^{-1} N-H, C=N C=C	$^1\text{H NMR } \delta(\text{ppm})$ Solv. DMSO-d6
19		324	3330 1650 1550	2.3(s,3H) CH ₃ 5.1(s,2H) OCH ₂ 4.8(b,1H)NH 6.2(s,1H) CH 6.9-7.9(m,8H)Ar-H
20	C ₂ H ₅	330	3180 1630 1560	2.5(m,3H)CH ₃ 2.9(s,3H)CH ₃ 3.2(q,2H)CH ₂ 4.9(b,1H)NH 5.0(s,2H) OCH ₂ 6.3(s,1H) CH 6.9-7.9(m,3H) Ar-H
21	CH ₃	330	3250 , 1620 1590	2.3(s,3H)CH ₃ 3.2(d,3H)NCH ₃ 4.8(b,1H) NH 5.0(s,2H)OCH ₂ 5.9(s,1H) CH 6.8-7.9(m,3H)Ar-H

المصادر

1. Adhikari V.A. and Badiger V.V., Indian Journal of Chemistry, Vol.27B; 5472-547(1988).
2. Hiremath S.P. , Goudar N.N. and Purohit M.G., J. Indian Chem.Soc.Vol. LX, 867-870(1983).
4. Kawa Co. Ltd., Chem.Abstr. 93,114536e(1980).
5. Morton-Norwich Inc., "5-t-Butyl-2-methyl amino-1, 3, 4-thiadiazole," U.S.4, 283, 543, 11; Chem.Abstr. 95,187269w (1981).
6. Towne E.B. and Dickey J.B., (1954), "2-Amino-5-nitro-1,3,4-thiadiazole" ,U.S.2,708,671;Chem. Abstract,49,15252a (1955).
7. Eastman Kodak Co., "Mono azo 1, 3, 4-thiazole dyes" Sirota, A.G. (khimiya: Lenigrad). 1969,127, 57k ; Chem., Abstr., 73,56555f (1970).
8. Ahmad A. Kh., Ph.D.Thesis, University of Mosul, Mosul-Iraq (1998).
9. Dutta M.M. and Katakya J.C.S., Indian Journal of Hetrocyclic Chemistry, Vol.6,pp 59-62 (1996).
10. Reckitt and Colman product Ltd., Chem. Abstr. 88,105357s(1978).
11. Alkerblom E. and Shagius K., Acta Chem. Scand., 18,174(1964).
12. Fitton A.O. and Smally R.K., "Practical heterocyclic chemistry ", Academic Press, London and New York, 97(1968).
13. Husain M.I.; Shukla M.K. and Agawal S.K., J. Indian Chem. Soc., LVI, 306-307(1979).
14. Shah H.A. and Shah R.C., J. Chem.Soc.,Part 1, 132(1939).
15. Worden L.R. , Kaufman K.D. , Weis J.A. and Schaaf T.K., The Journal of Organic Chemistry, Vol. 34, No.8, 2311-2313(1969).
16. Shaffiee A. , Naimi E. , Mansobi P. , Foroumadi F.P. and Shekari M., J. Hetrocyclic Chem., Vol.32,1235(1995).
17. Goswami B.N. , Katakya J.C.S. and Baruah J.N., J. Hetrocyclic Chem., 21, 1225(1984).
18. Husain M.I. and Jamali M.R., Indian Journal of Chemistry, Vol. 27B, 43-46(1987).
19. Silverstein R.M. , Bassler G.C. and Morrill T.C., "Spectrometric identification of organic compounds". 3rd Ed., John Willy and Sons, Inc., New York, 100, 106(1974).
20. Worden L.R. , Kaufman K.D. , Weis J.A. and Sehaaf T.K., The Journal of Organic Chemistry ,Vol. 34,No. 8,PP. 2311-2313(1969).
21. في أم. بارخ ، ترجمة: عبد الحسين خضير شربة ؛ جاسم محمد علي الراوي و محمد احمد العراقي ، (1985) ، " أطيف امتصاص الجزيئات العضوية " ، مطبعة جامعة الموصل ص 185, 198 .
22. Mo A. , Hammed Kubaa M., M.Sc. Thesis, Saddam University of Bagdad – Iraq (1999).