

## Synthesis Some of New Substituted 1,3,4-Thiadiazole and 1,2,4-Triazole

Tamara T. Alsafar<sup>1</sup>; Amal N. Ali<sup>2\*</sup>

<sup>1,2</sup>Department of Chemistry, College of Education for Pure Science, University of Mosul, Iraq.

Email: <sup>1</sup>[tamara.alsafar@gmail.com](mailto:tamara.alsafar@gmail.com), <sup>2\*</sup> [dr.amal.nafeali@yahoo.com](mailto:dr.amal.nafeali@yahoo.com)

(Received July 20, 2019; Accepted October 24, 2019; Available online March 01, 2020)

DOI: [10.33899/edusj.2019.125949.1008](https://doi.org/10.33899/edusj.2019.125949.1008), © 2020, College of Education for Pure Science, University of Mosul.

This is an open access article under the CC BY 4.0 license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

### Abstract:

The aim of this paper, the synthesis of new series of substituted 1,3,4-thiadiazole and 1,2,4-triazole from reaction of the carboxylic acid (2-naphthoic acid, 4-methyl benzoic acid) with absolute ethanol in the presence of concentrated sulfuric acid to give esters. The above synthesis ester were converted to acid hydrazide by their reaction with hydrazine hydrate in ethanol, which then reacted with ammonium thiocyanate and hydrochloric acid in ethanol or with phenylisothiocyanate in absolute ethanol to give substituted thiosemicarbazides compounds. The substituted thiosemicarbazides then used to synthesis of many heterocyclic compounds like substituted 1,3,4-thiadiazole and 1,2,4-triazole by its reaction with concentrated sulfuric acid and sodium hydroxide respectively. The substituted thiosemicarbazides then cyclized to substituted 3,4-diamine-1,2,4-triazole when treated with hydrazine hydrate. And finally the N-acetyl-N-substituted hydrazide compounds synthesis by treated hydrazide with acetyl chloride in anhydrous tetrahydrofuran which then cyclized to 2-methyl substituted-1,2,4-thiadiazole by their reaction with diphosphorus pentoxide in xylene. The structure of the synthesized compounds were confirmed by physical & spectroscopic techniques infrared (IR) and (<sup>1</sup>H-NMR) data.

**Keyword:** Heterocyclic, thiadiazole, triazole, thiosemicarbazide

تحضير عدد من المعوضات 4,3,1- ثايدايازول و 4,2,1- ترايازول الجديدة

تماره طلال الصفا و<sup>2\*</sup> امل نافع علي

<sup>2,1</sup> قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة الموصل / الموصل / العراق

### الخلاصة

تهدف هذه الدراسة الى تحضير سلسلة جديدة من معوضات 4,3,1- ثايدايازول و 4,2,1- ترايازول من مفاعلة الحوامض الكربوكسيلية (2-حامض النفثويك و 4-مثيل حامض البنزويك) مع الايثانول المطلق بوجود حامض الكبريتيك المركز التي اعطت الاسترات ثم حولت الاسترات بدورها الى هيدرازيديت بمفاعلتها مع الهيدرازين المائي في الايثانول، والذي بدوره يتفاعل مع ثايوسيانات الامونيوم وحامض الهيدروكلوريك المركز في الايثانول او ايزوثايوسيانات الفينيل في الايثانول المطلق ليعطي مركبات الثايوسيميكاربازيديت المعوضة. والتي تم استعمالها في تحضير العديد من المركبات الحلقية غير المتجانسة منها معوضات 4,3,1-

ثايدايازول و 4,2,1- ترايازول-3-ثايول من خلال مفاعلتها مع حامض الكبريتيك المركز ومحلول هيدروكسيد الصوديوم على التوالي. كذلك تم حوالة مركبات الثايسيميكاربازيدات المعوضة الى معوضات 4,3- ثنائي امين-4,2,1- ترايازول بمفاعلتها مع الهيدرازين المائي, واخيرا تم تحضير مركبات N- اسيتيل-N- معوض هيدرازيد عن طريق مفاعلة الهيدرازيد مع كلوريد الاسيتيل ورباعي هيدروفوران الجاف والذي تم حوالتها الى 2- مثل 4,3,1- ثايدايازول المعوض بمفاعله مع خماسي كبريتيد ثنائي الفسفور في الزايلين. شخست المركبات المحضرة بالطرائق الفيزيائية والطيفية ( طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) كما تم تشخيص بعض المركبات بواسطة طيف الرنين النووي المغناطيسي ( $^1\text{H-NMR}$ ).

**الكلمات المفتاحية:** غيرالمتجانسة, ثايدايازول, ترايازول, ثايسيميكاربازيد

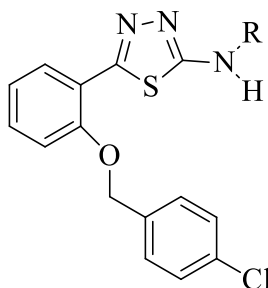
## المقدمة Introduction

تعد معوضات 4,3,1- ثايدايازول ومعوضات 4,2,1- ترايازول ذات أهمية واضحة في المجالين الصناعي والصيدلاني وكذلك فعالية بايولوجية مختلفة حيث وجدت انها مضاد لسرطان [1] ومضاد للاكتئاب [2] ومضاد للميكروبات [3], مماشجع الباحثين على دراستها والأهتمام بتحضيرها.

أن أفضل الطرق وأكثرها شيوعا لتحضير معوضات 4,3,1- ثايدايازول هي عن طريق فقدان معوضات الثايسيميكاربازيد جزئية ماء بواسطة أحد العوامل الساحبة لجزئية الماء مثل حامض الكبريتيك المركز وحامض الفسفوريك وحامض المثل سلفونيك [4].

ومن الطرائق المستخدمة لتحضير 4,3,1- ثايدايازول تفاعل ثنائي كبريتيد الكاربون مع الثايسيميكاربازيد بالوسط القاعدي [5].

وقام الباحث Radwan [6] وآخرون عام 2017 بتحضير حلقة 4,3,1- ثايدايازول من إضافة حامض الكبريتيك المركز إلى مركبات الثايسيميكاربازيد المقابلة عند درجة الصفر المئوي مع تحريك المزيج لمدة 3 ساعات عند درجة حرارة الغرفة لتعطي 5-(2-(4-كلورو بنزىلوكسيل) فينيل)-N-معوض-4,3,1- ثايدايازول-2-أمين:

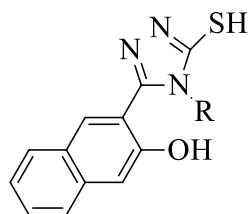


R= phenyl, Allyl, m-Tolyl, p-Tolyl, o-Tolyl

ومن الطرق المهمة في تحضير حلقة الترايازول طريقة حوالة الثايسيميكاربازيد المعوض باستخدام هيدروكسيد الصوديوم أو الهيدرازين المائي [7].

وحضرت حلقة الترايازول من الهيدرازيد بمفاعله مع ثنائي كبريتيد الكاربون لتحضير ملح البوتاسيوم ثايسيميكاربازيد ثم حوالة الملح باستخدام الهيدرازين المائي [8].

وفي عام 2016 تمكن الباحث Paruch [9] وآخرون من تحضير مشتقات جديدة 4,2,1- ترايازول بخطوتين الأولى تحضير الهيدرازيد-3 هيدروكسي حامض النفثويك وثم تكثيفها مع ايزوثايسيانات لتعطي 4,1- ثنائي معوض مشتقات الثايسيميكاربازيد ومن ثم حوالتها إلى مشتقات جديدة من 4,2,1- ترايازول باستخدام محيط قاعدي:



R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>-, 2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

تهدف الدراسة الى تحضير ودراسة عدد من المركبات خماسية الحلقة غير المتجانسة (الثايدايازول والترايازول) نظرا لاهميتها من الناحية الكيميائية من حيث التحضير ودراسة تركيبها وتشخيص المركبات المحضرة بالطرق الطيفية المتاحة.

**الجزء العملي:**

**المواد الكيميائية والاجهزة المستخدمة:**

جميع المواد الكيميائية كانت من انتاج شركتي (Fluka) و(BDH), تم قياس درجات الانصهار للمركبات المحضرة باستخدام

جهاز:

Electro thermal IA 9100 melting point Apparatus type (Not corrected)

وكانت درجات الانصهار غير مصححة, وتم قياس طيف الاشعة تحت الحمراء لبعض النماذج باستخدام الجهاز: Shimadzu

infrared spectrophotometer fourier Transform FTIR-8400S

و قياس نماذج اخرى في استخدام جهاز: Bruker Alpha FTIR, Germany ,Tensor-27

وتم قياس (<sup>1</sup>H-NMR) لعدد من المركبات المحضرة باستخدام جهاز:

<sup>1</sup>HNMR, Bruker Analytische Messtechnik GmbH,400 MHz

وباستخدام (DMSO-d<sub>6</sub>) بوصفه مذيباً.

**طرائق العمل:**

### **Substituted ethyl esters**

**معوضات استرات الاثيل (2,1)[10]:**

يضاف حامض الكبريتيك المركز (6 مل) الى (0.025 مول) من الحامض الكاربوكسيلي (2-حامض النفثويك, 4-مثيل حامض البنزويك) المذابة في الايثانول المطلق (15 مل), يصعد المزيج لمدة (3 ساعات), يبرد المزيج, ثم يعادل بمحلول هيدروكسيد الامونيوم (25%), يستخلص الاستر باستخدام الايثر, يبخر المذيب ليعطي مادة زيتية من الاسترين (2,1) على التوالي. اذ اعطى المركب (1) مادة زيتية بنية اللون بدرجة غليان (308-310 م°) وبنسبة ناتج 43% والمركب (2) مادة زيتية عديمة اللون بدرجة غليان (232-235 م°) وبنسبة ناتج 60%.

### **N-(Substituted) hydrazide**

**-N (معوض) هيدرازيد (4,3)[11]:**

يصعد مزيج يحتوي على (0.08 مول) من احد الاسترين (2,1) و(0.4 مول, 20 مل) من الهيدرازين المائي في (70مل) ايثانول لمدة (3 ساعات). يبخر المذيب ويرشح الناتج, تعاد بلورته باستخدام الايثانول ليعطي المركب (3) راسباً ابيض مصفر

بدرجة انصهار (143-145 م°) وبنسبة ناتج 72%, والمركب (4) راسباً أبيض بلوري بدرجة انصهار (86-87 م°) وبنسبة ناتج 58%.

**معوذات الثايوسيميكاربازيد (6,5) [12]:** **Substituted thiosemicarbazide** يصعد مزيج من احد الهيدرازيدين (4,3)(0.005 مول) مع ثايوسيانات الامونيوم (0.005 مول) وحامض الهيدروكلوريك المركز (2 مل) في (50 مل) من الايثانول لمدة (22 ساعة). وتعاد بلورة الناتج باستخدام الايثانول ليعطي المركب (5) راسباً ذو لون بني ودرجة انصهار (194-196 م°) وبنسبة ناتج 80% والمركب (6) راسباً أبيض مصفر بدرجة انصهار (153-155 م°) وبنسبة ناتج 86%.

#### **1-(N-معوذ)-4-فنيل ثايوسيميكاربازيد (8,7)[13]**

#### **1-(N-Substituted)-4-phenylthiosemicarbazide**

يصعد مزيج من (0.001 مول) من احد الهيدرازيدين (4,3) مع (0.001 مول) من فنيل ايزوثايوسيانات في (50 مل) من الايثانول المطلق لمدة (6 ساعات). ويبرد المحلول ويرشح وتعاد بلورته باستخدام الايثانول ليعطي المركب (7) راسباً أبيض بدرجة انصهار (122-125 م°) وبنسبة ناتج 80% والمركب (8) راسباً أبيض مصفر بدرجة انصهار (172-174 م°) وبنسبة ناتج 69%.

#### **2-امينو(او N- فنيل امينو) -5-معوذ-4,3,1-ثايداايازول (12-9) [14]**

#### **2-Amino(or N-phenylamino)-5-(substituted)-1,3,4- thiadiazole**

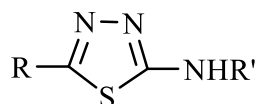
#### **A-الطريقة الاولى [14]**

يضاف (10مل) من حامض الكبريتيك المركز الى (0.002 مول) من احد معوذات الثايوسيميكاربازيد (5-8) ثم يحرك المزيج لمدة ساعة في درجة حرارة الغرفة, ثم يسخن في حمام مائي مع التحريك بدرجة حرارة (90C°) لمدة ساعتين, يبرد الناتج بالتلج ثم يعادل باستخدام هيدروكسيد الامونيوم المركز ويرشح وتعاد بلورته باستخدام الايثانول. الثوابت الفيزيائية والخواص الطيفية مبينة في الجداول (3,1).

#### **B-الطريق الثانية [14]**

يذاب (0.5 مول) من الحامض الكاربوكسيلي(2-حامض النفثويك, 4-مثيل حامض البنزويك) في (20 مل) من حامض الكبريتيك المركز مع التبريد والتحريك ثم يضاف (0.5 مول. 4.6 غم) من الثايوسيميكاربازيد على شكل دفعات ثم يسخن المحلول في حمام بخاري لمدة (8 ساعات) ثم يبرد بالتلج, ويعادل باستخدام هيدروكسيد الامونيوم ويرشح, وتعاد بلورته باستخدام الايثانول.

الجدول (1): بعض الثوابت الفيزيائية لمركبات 2-امينو (او -N- فنيل امينو) -5-معوض-1,3,4-ثايدايازول (9-12)



Comp. No.	R	R'	Molecular Formula	Molecular Weight	Melting point C°	Yield %	Color
9		H	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S	227.29	88-90	88	Brown
10		H	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S	191.25	170-172	91	Greenish Brown
11		Ph	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> S	303.38	260-264	57	White
12		Ph	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> S	267.35	234-237	76	Light white

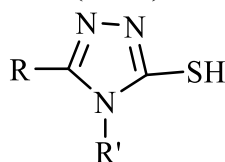
5-معوض- 4H (او 4- فنيل)-1,2,4-تريازول-3-ثايول (13-16) [13]

#### 5-Substituted-4H(or4-phenyl)-1,2,4-triazole-3-thiol

يصعد (0.002 مول) من احد معوضات الثايوسيميكاربازيد (5-8) في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم (25 مل, 4%) مدة (3 ساعات). ويعامل المحلول الناتج مع الفحم المنشط ويرشح ترشياً ساخناً ثم يحمض باستخدام (10%) حامض الهيدروكلوريك المخفف مع التبريد حتى يصبح الوسط حامضياً ضعيفاً (pH6). يرشح الراسب المتكون، وتعاد بلورته باستخدام الايثانول والماء. ان الثوابت الفيزيائية والخواص الطيفية مبينة في الجداول (4,2).

الجدول (2): بعض الثوابت الفيزيائية لمركبات 5-معوض-4H-1,2,4-تريازول-3-ثايول

(16-13)



Comp. No.	R	R'	Molecular Formula	Molecular Weight	Melting point C°	Yield %	Color
13		H	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S	227.29	140-141	89	Pale Brown
14		H	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S	191.25	174-177	88	Yellowish White
15		Ph	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> S	303.38	318-320	87	White
16		Ph	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> S	267.35	280-281	69	White

4,3-ثنائي امين - 5- معوض-4H-1,2,4-تريازول (18,17) [7]

### 3,4-Diamine-5-substituted-4H-1,2,4-triazole

يتمزج (0.005 مول) من مشتق الثايوسيميكاربازيد (6,5) مع (0.2 مول، 10 مل) من الهيدرازين المائي ثم يصعد المزيج لمدة (2 ساعة)، يبرد باستخدام الثلج ثم يرشح، وتجري له إعادة البلورة باستخدام الايثانول ليعطي المركب (17) راسباً أبيض بدرجة انصهار (155-158 م°) وبنسبة ناتج 83%، والمركب (18) راسباً أبيض بلوري بدرجة انصهار (106-108 م°) وبنسبة ناتج 86%.

N-اسيتيل-N-معوض هيدرازين (20,19) [15] N-Acetyl-N-substituted hydrazide يتمزج (0.01

مول) من احد معوضات الهيدرازيدين (4,3) مع (50 مل) من رباعي هيدروفوران الجاف ويضاف ببطء مع التحريك والتبريد (0.01 مول، 0.8 مل) من كلوريد الاسيتيل ثم يصعد المزيج لمدة (2 ساعة)، يبرد الناتج باستخدام الثلج ثم يضاف محلول بيكاربونات الصوديوم الى ان يصبح الوسط متعادلاً، يرشح ثم تعاد بلورته باستخدام الايثانول ليعطي المركب (19) راسباً بني اللون بدرجة انصهار (152-154 م°) وبنسبة ناتج 92%، والمركب (20) راسباً أبيض فاتح بدرجة انصهار (74-75 م°) وبنسبة ناتج 88% .

2- مثيل -5 - معوضات -4,3,1- ثايدايازول [16] (22,21)

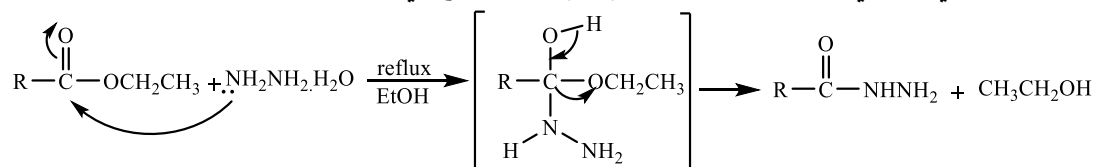
2-Methyl-5-substituted-1,3,4-thiadiazole

يصعد مزيج مكون من (0.025 مول) من احد المركبات (20,19) و(0.05 مول, 1.1غم) من خماسي كبريتيد ثنائي الفسفورفي (100 مل) من الزايلين لمدة (1 ساعة). يبخر المذيب وتعاد بلورة الناتج باستخدام الايثانول ليعطي المركب (21) راسباً ابيض مصفر بدرجة انصهار (92-91 م°) وبنسبة ناتج 76%, والمركب (22) مادة زيتية ذات لون برتقالي وبنسبة ناتج 71%.

النتائج والمناقشة : Result & Discussion

تم في هذا البحث تحضير الاسترين (2,1) من مفاعلة الحامض الكربوكسيلي (2-حامض النفثويك, 4-مثيل حامض البنزويك) مع حامض الكبريتيك المركز في الايثانول المطلق [10].

وشخص المركبين الناتجين طيفياً باستخدام طيف الاشعة تحت الحمراء اذ اعطى طيف المركبين (1) و (2) حزمة مط الاصرة C=O عند (1712, 1750 سم<sup>-1</sup>) و حزمة مط C-O منفردة عند (1091, 1145 سم<sup>-1</sup>) على التوالي كما لوحظ اختفاء حزمة مط مجموعة (O-H) التي كانت تعود للحامض الكربوكسيلي وارتفاع قيمة مط مجموعة الكربونيل في الاستر مقارنة مع قيمتها في الحامض الكربوكسيلي حيث كانت قيمتها للحامض هي (1650-1670 سم<sup>-1</sup>) [17], ثم معاملة الاسترين (2,1) مع الهيدرازين المائي في الايثانول ليعطي مركبي N- معوض هيدرازيد (4,3) كما موضح في الميكانيكية التالية [18]:



وتم تشخيص مركبي الهيدرازيد المحضرة بواسطة طيف الاشعة تحت الحمراء, اذ اعطى طيف المركبين (3) و(4) حزمتين عند المط (3232, 3226 سم<sup>-1</sup>) و(3303, 3274 سم<sup>-1</sup>) على التوالي ايضا تعود الى مط مجموعة (N-H) الاميدية والامينية على التوالي.

كما لوحظ ان مجموعة الكربونيل تعطي امتصاصات اوطا مما هي عليه في الاستر, اذ اعطى المركبين (3) و(4) حزماً عند (1660, 1600 سم<sup>-1</sup>) على التوالي ويعزى السبب في ذلك الى ظاهرة الرنين في حالة الهيدرازيد التي تؤدي الى تقليل صفة الاصرة المزدوجة (C=O) وبالتالي يقل ثابت قوة الاصرة وينخفض ترددها [19].

واعطى طيف الرنين النووي المغناطيسي (<sup>1</sup>H-NMR) للمركب (3) حزمة منفردة عند (9.69ppm) تعود الى 1H لمجموعة (N-H) واشارات متعددة عند (8.21-7.55ppm) تعود الى 7H في الحلقتين الاروماتية وشارة منفردة عند (4.60 ppm) تعود الى 2H لمجموعة (NH<sub>2</sub>) [17].

وقد حضرت مركبات الثايوسيميكاربازيد (6,5) من تفاعل الهيدرازيد (4,3) مع ثايوسيانات الامونيوم بوجود حامض الهيدروكلوريك المركز.

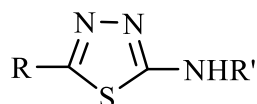
اما مركبات 1-(N- معوض)-4- فنيل ثايوسيميكاربازيد (8,7) فقد حضرت بمفاعلة الهيدرازيد (4,3) مع ايزوثايوسيانات الفنيل في الايثانول.

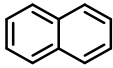
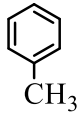
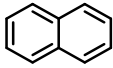
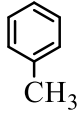
وتكمن اهمية هذه المركبات بامكانية تحويلها الى الثايدايازول في الوسط الحامضي والى الترايازول في الوسط القاعدي [12]. وعند تشخيص مركبي (6,5) طيفياً [20] اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء حزماً تعود الى مط مجموعة (N-H) عند (3470, 3184 سم<sup>-1</sup>) و (3406, 3352 سم<sup>-1</sup>) وحزم مط مجموعة (C=O) عند (1672, 1677 سم<sup>-1</sup>) وحزماً تعود لمط الاصرة (C=S) عند (1180, 1132 سم<sup>-1</sup>) على التوالي, اما مركبات (8,7) فقد اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء حزماً تعود لمط مجموعة

(N-H) عند (3278,3168 سم<sup>-1</sup>) و (3307,3272 سم<sup>-1</sup>) على التوالي وحزماً عند (1668,1662 سم<sup>-1</sup>) تعود الى مط مجموعة (C=O) وحزماً عند (1105,1029 سم<sup>-1</sup>) تعود الى مط مجموعة الثايون (C=S) للمركبين (7) و (8) على التوالي. كما تم حولة معوضات الثايوسيميكاربازيد (5-8) الى المركبات 2-امينو(او -N- فنيل امينو) -5-معوض-1,3,4- ثايدايازول (9-12) بمفاعلتها مع حامض الكبريتيك المركز [14].

اذ لوحظ في طيف الاشعة تحت الحمراء اختفاء امتصاص المط لمجموعة الكاربونيل وظهور حزمة عند التردد (-1662 1610 سم<sup>-1</sup>) تعود الى مط المجموعة (C=N) فضلاً عن حزمة مط المجموعة (N-H) في المدى (3217-3376 سم<sup>-1</sup>), و حزمة المط للمجموعة (C-S-C) عند (1027-1058 سم<sup>-1</sup>), لوحظ ان هذه القيم تتفق مع ما ذكر في الادبيات [21].

الجدول (3) يبين الخواص الطيفية لمركبات 2-امينو(او -N- فنيل امينو)-5-معوض-1,3,4-ثايدايازول



Comp. No.	R	R'	IR v cm <sup>-1</sup> (KBr)				
			N-H	C-H Ar	C-H Alph	C=N	C-S-C
9		H	3376	3032	----	1662	1027
10		H	3284	3093	2958	1631	1058
11		Ph	3300	3008	----	1610	1046
12		Ph	3217	3035	2877	1650	1035

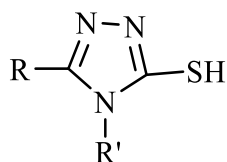
وحضرت مركبات 5-معوض-4H(او4- فنيل)-1,2,4-ترايازول-3- ثايول (13-16) من التصعيد الحراري لمشتق

الثايوسيميكاربازيد (5-8) في الوسط القاعدي المخفف [13].

وتم تشخيص مركبات التريازول المعوضة بالطرائق الطيفية, تميز الطيف باختفاء الحزمة العائدة لمجموعة الكاربونيل التي ظهرت في طيف الثايوسيميكاربازيد, وتتفق النتائج مع ما حصل عليه Philipp [22]. واعطى طيف (<sup>1</sup>H-NMR) [1] للمركب (16) اشارة منفردة عند (14.09 ppm) تعود الى 1H لمجموعة (SH) واشارات متعددة عند (7.49-7.33 ppm) تعود الى 4H للحلقة الاروماتية (Ar-CH<sub>3</sub>) واشارات متعددة عند (7.20-7.10 ppm) تعود الى 5H لحلقة الفينيل (ph-N) واشارة منفردة عند (2.26 ppm) تعود الى 3H لمجموعة المثل (CH<sub>3</sub>).

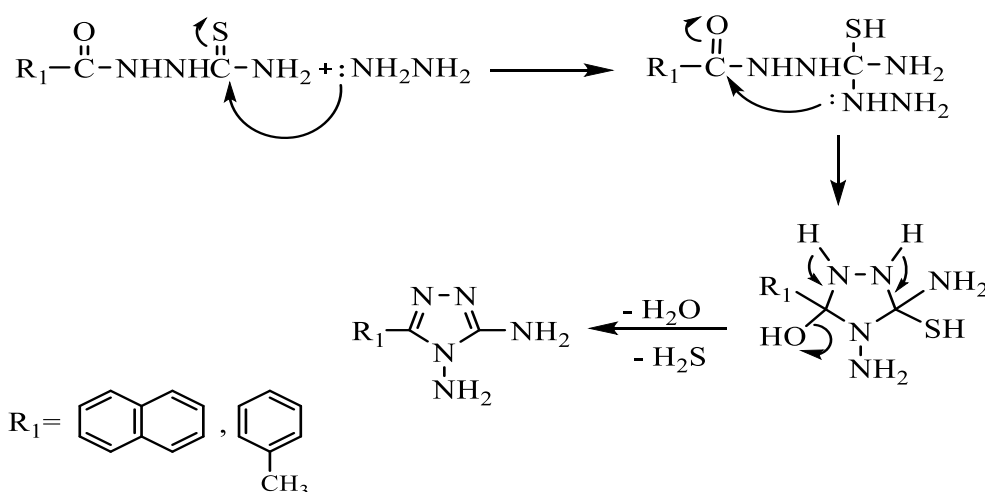


الجدول (4): يبين الخواص الطيفية لمركبات 5-معوض-4H-(أوفنيل)-4,2,1-تريازول-3-ثايول



Comp. No.	R	R'	IR v cm <sup>-1</sup> (KBr)				
			N-H	C-H Ar	C-H Alph	C=N	C=S
13		H	3487	3049	----	1676	1143
14		H	3446	3072	2977	1679	1118
15		Ph	3280	3076	----	1620	1168
16		Ph	3303	3082	2918	1662	1116

وحضر مركبي 4,3-ثنائي امين-5-معوض-4H-4,2,1-تريازول (17,18) من تصعيد احد معوضات الثايوسيميكاربازيد (6,5) مع الهيدرازين المائي لمدة ساعتين, كما موضح في الميكانيكية التالية [7]:

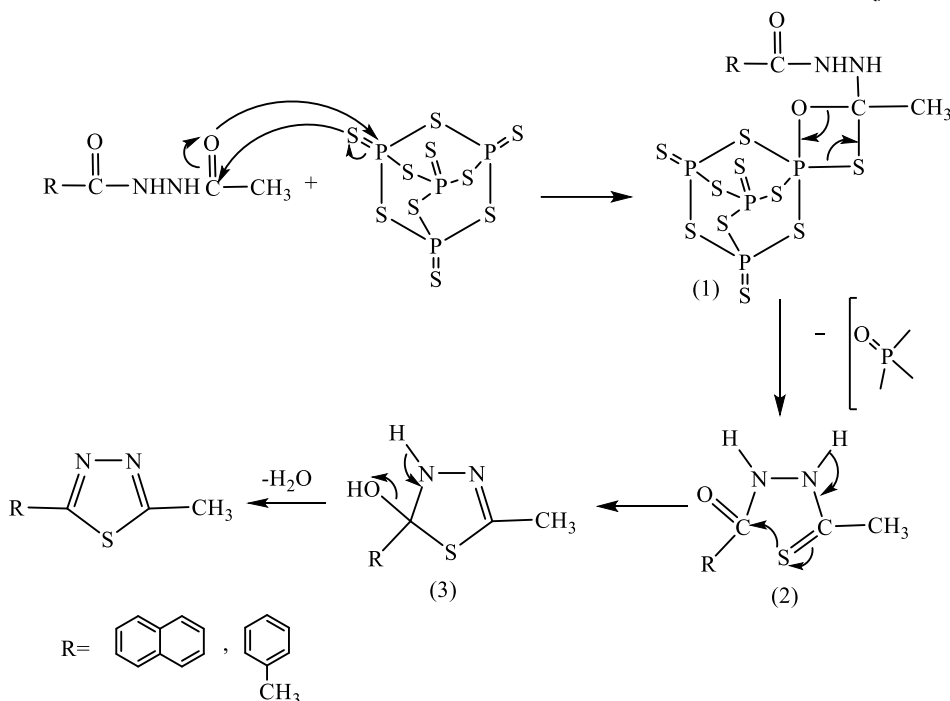


وتم تشخيص المركبين المحضرين طيفياً باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) إذ اظهر المركبين (17) و(18) حزمة عند (3280,3172 سم<sup>-1</sup>) و (3303,3228 سم<sup>-1</sup>) تعود لمط مجموعة (N-H) وحزمة عند (1658,1623 سم<sup>-1</sup>) تعود الى مط الاصرة (C=N) للمركبين على التوالي. تميز الطيف باختفاء الحزم العائدة لمط مجموعة الكربونيل والثايون التي ظهرت في طيف الثايوسيميكاربازيد. وقد كانت القيم المذكورة متفقة مع النتائج التي حصل عليها Misra [7].

كما تم مفاعلة مركبات الهيدرازيد (4,3) مع كلوريد الاسيتيل للحصول على المركبين N-اسيتيل-N-معوض هيدرازين (20,19) [15],

وعند تشخيص هذين المركبين اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء [23] للمركبين (19) و(20) حزم اهتزاز المط لمجموعة (N-H) عند (H) عند (3195,3438 سم<sup>-1</sup>), وحزم مط مجموعة الكربونيل (C=O) عند (1593,1666 سم<sup>-1</sup>) و(1641,1682 سم<sup>-1</sup>) للمركبين على التوالي.

يعطي تفاعل مركبات (20,19) مع خماسي كبريتيد ثنائي الفسفور في الزايلين مركبات 2- مثل 5-معوضات-1,3,4- ثايدايازول كما موضح في الميكانيكية التالية [24]:

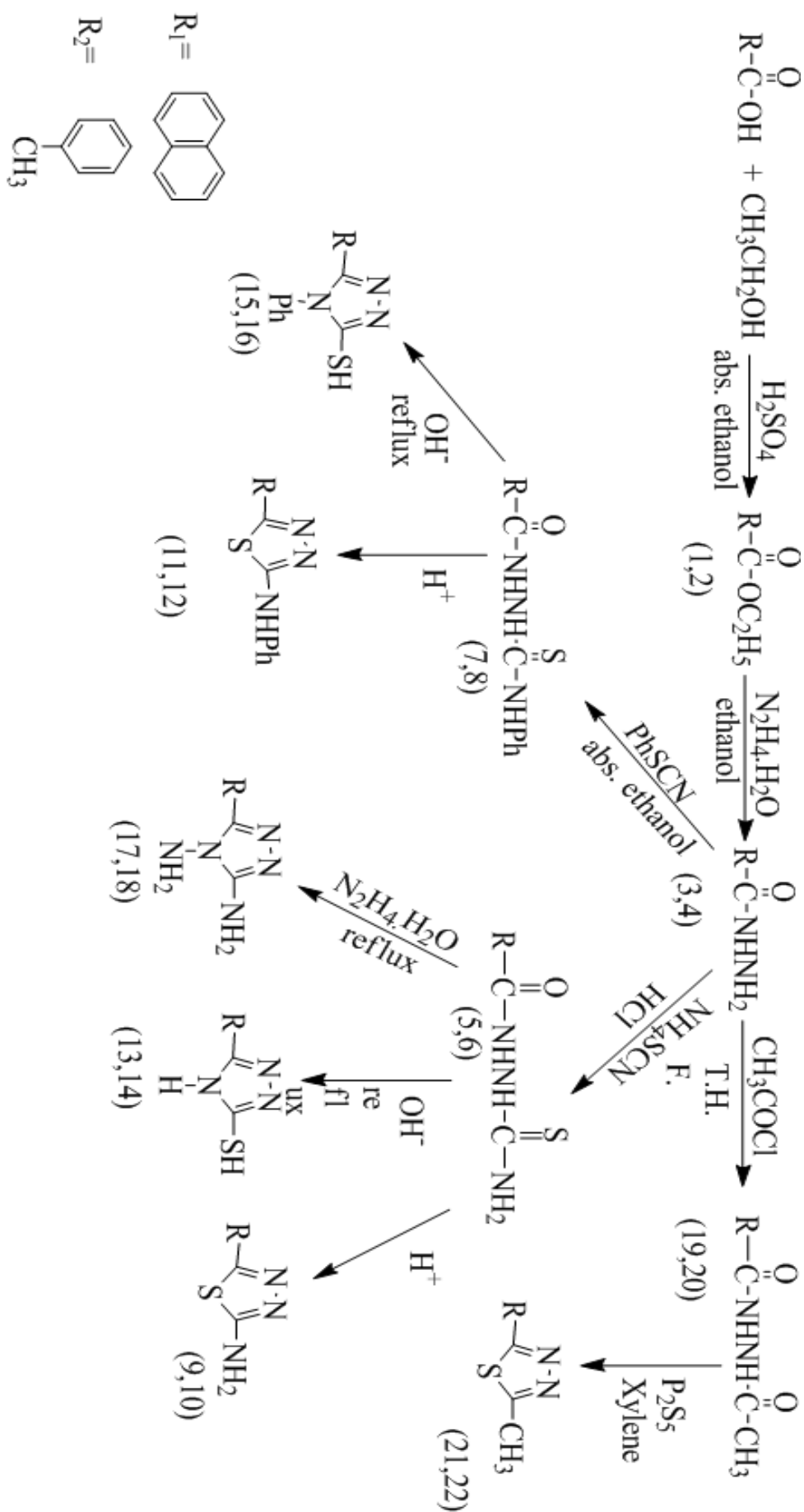


وعند تشخيص هذين المركبين طيفياً , اذ اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء [25] للمركبين (21) و(22) حزمة مط مجموعة (C=N) عند (1679, 1664 سم<sup>-1</sup>) وحزمة مط (C-S-C) عند (1033, 1060 سم<sup>-1</sup>) للمركبين على التوالي, واختفت الحزمة العائدة لمط مجموعة الكربونيل في مركبات N-اسيتيل-N-معوض الهيدرازيد.

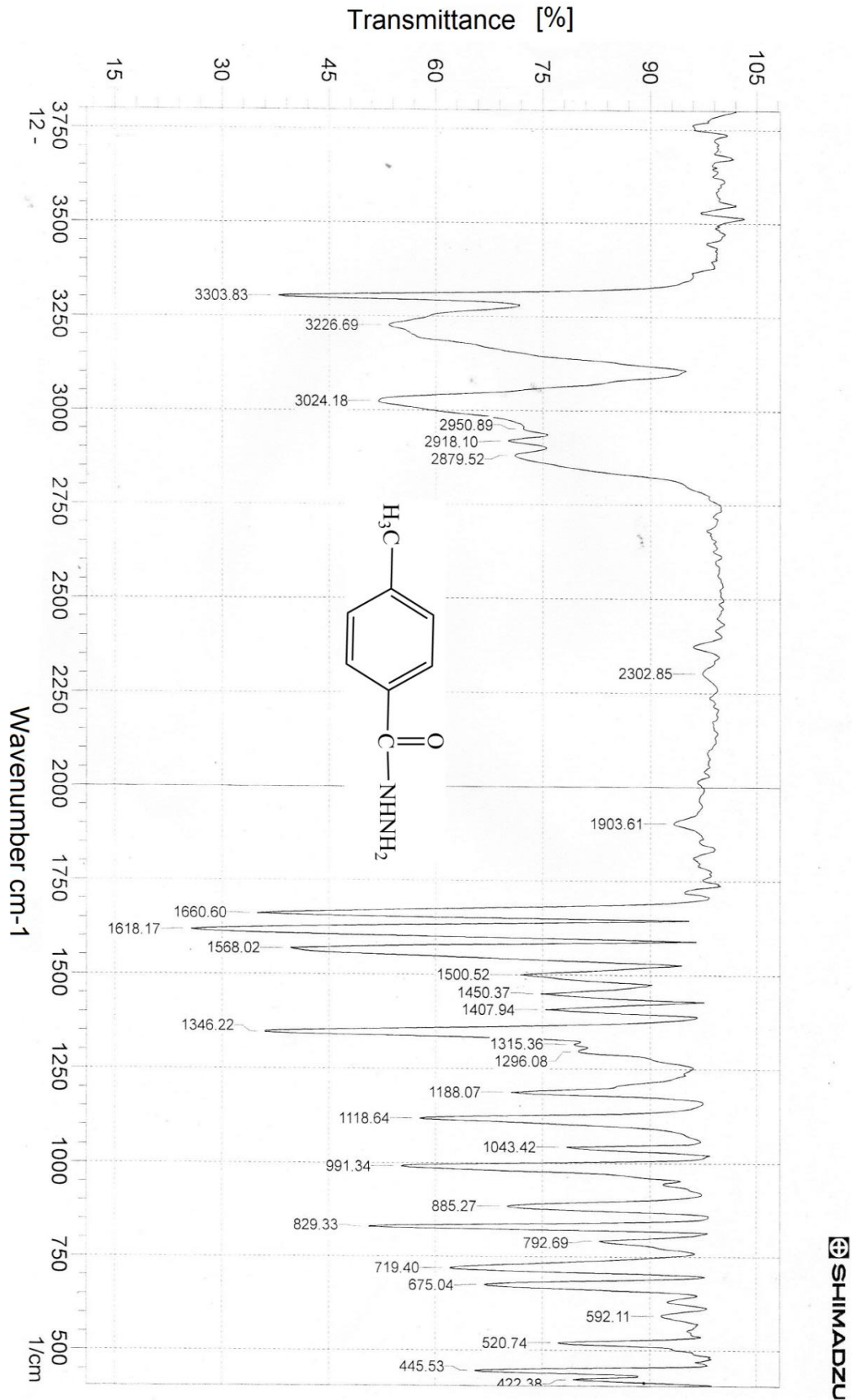
#### الاستنتاج:

تم بنجاح في هذا البحث تحضير مركبات جديدة من 1,3,4- ثايدايازول (9-12 و 21,22) و 1,2,4- تريايزول (13-18) من خلال التحول الداخلي (Intramolecular cyclization) لجزيئة الثايوسيميكاربازيد (5-8), وتم تشخيص المركبات طيفياً. نأمل ان يتم اضافة الدراسة البيولوجية في المستقبل.

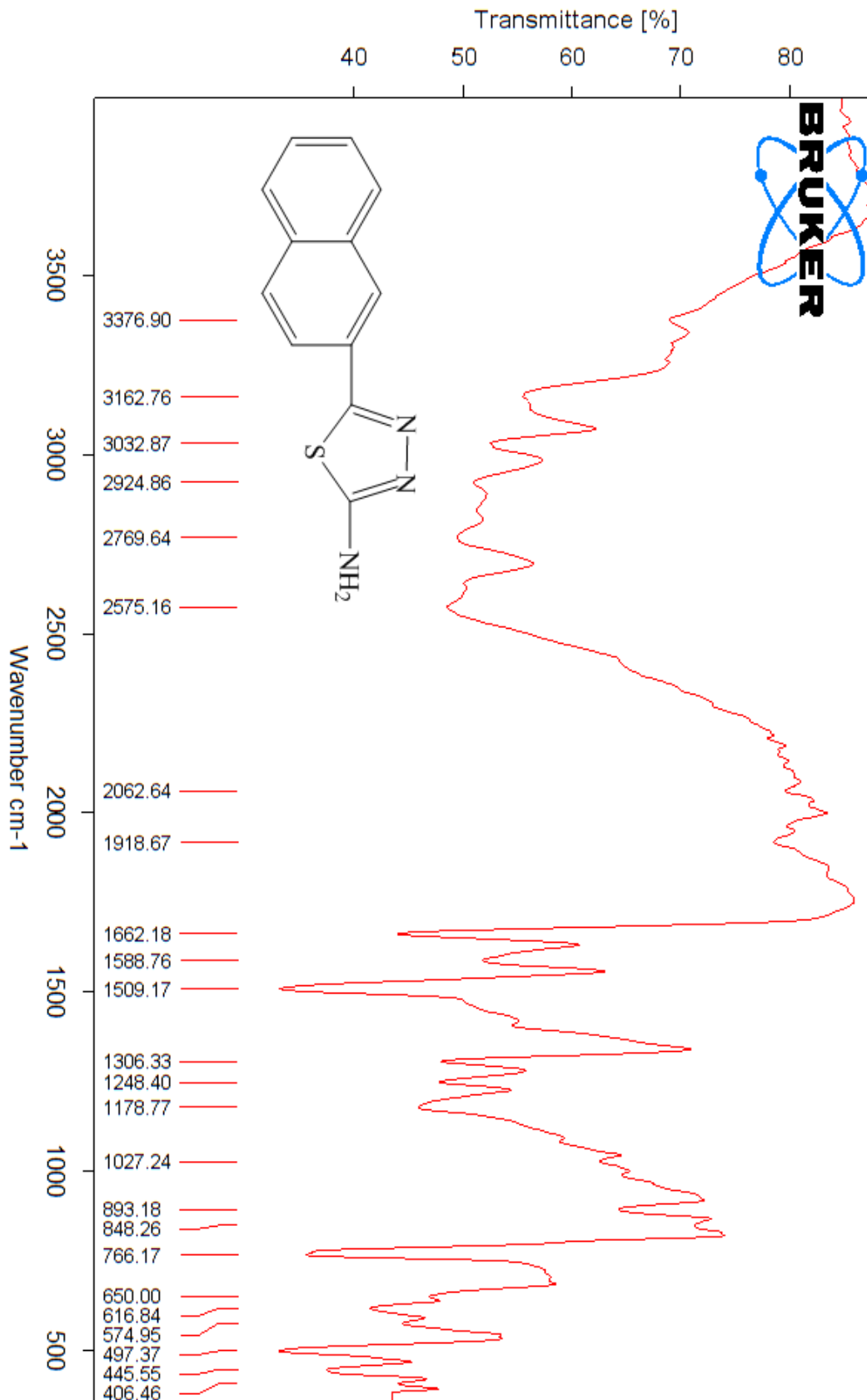
ويعتبر هذا البحث بمثابة دعم التخطيط لجزيئات جديدة تحتوي على هذه المركبات ومن مراجعة الادبيات ان هذه المركبات تحتوي على النظام الحلقي غير المتجانس والتي لها تطبيقات طبية واسعة.



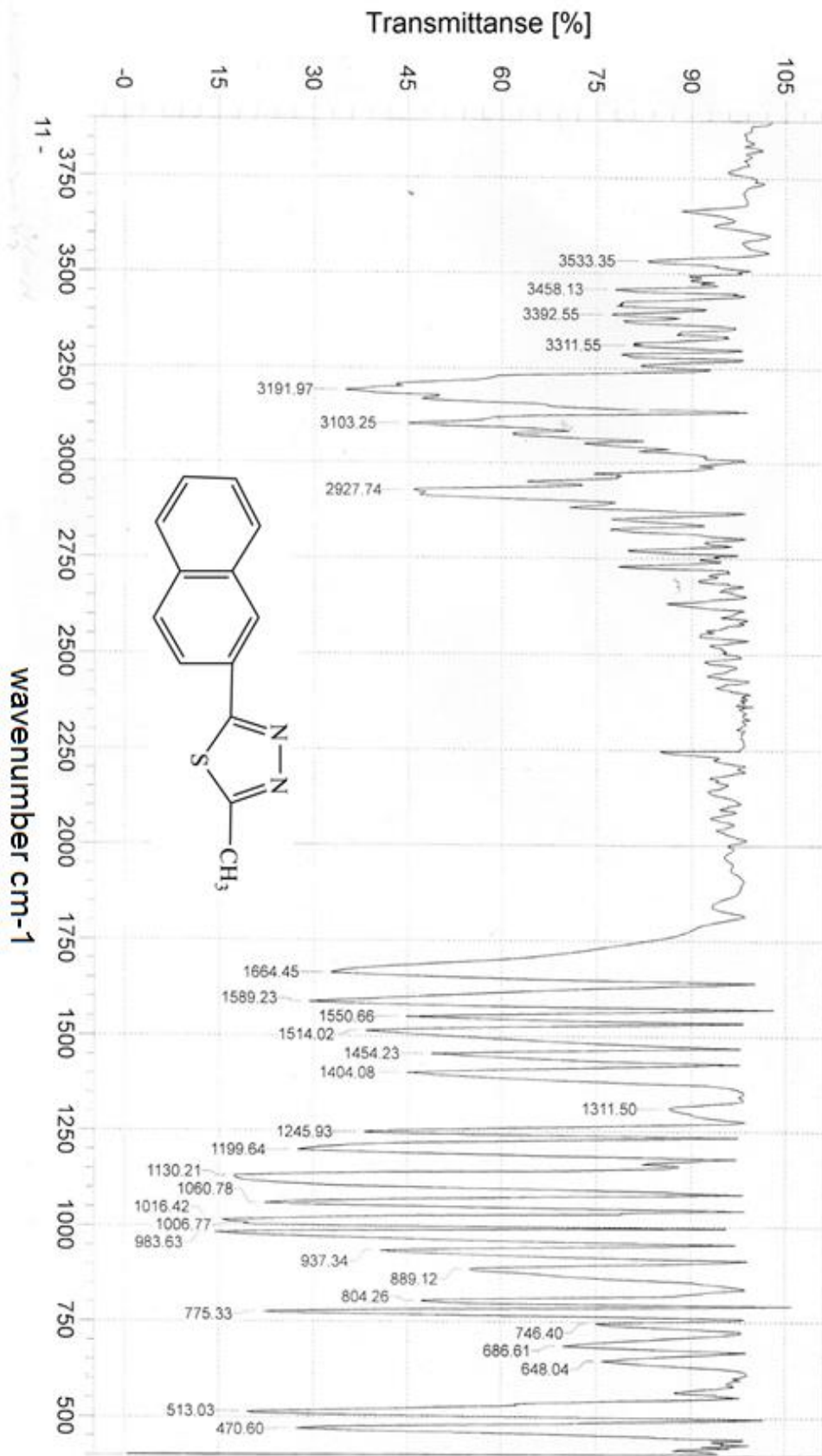
Scheme



الشكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركب (4)

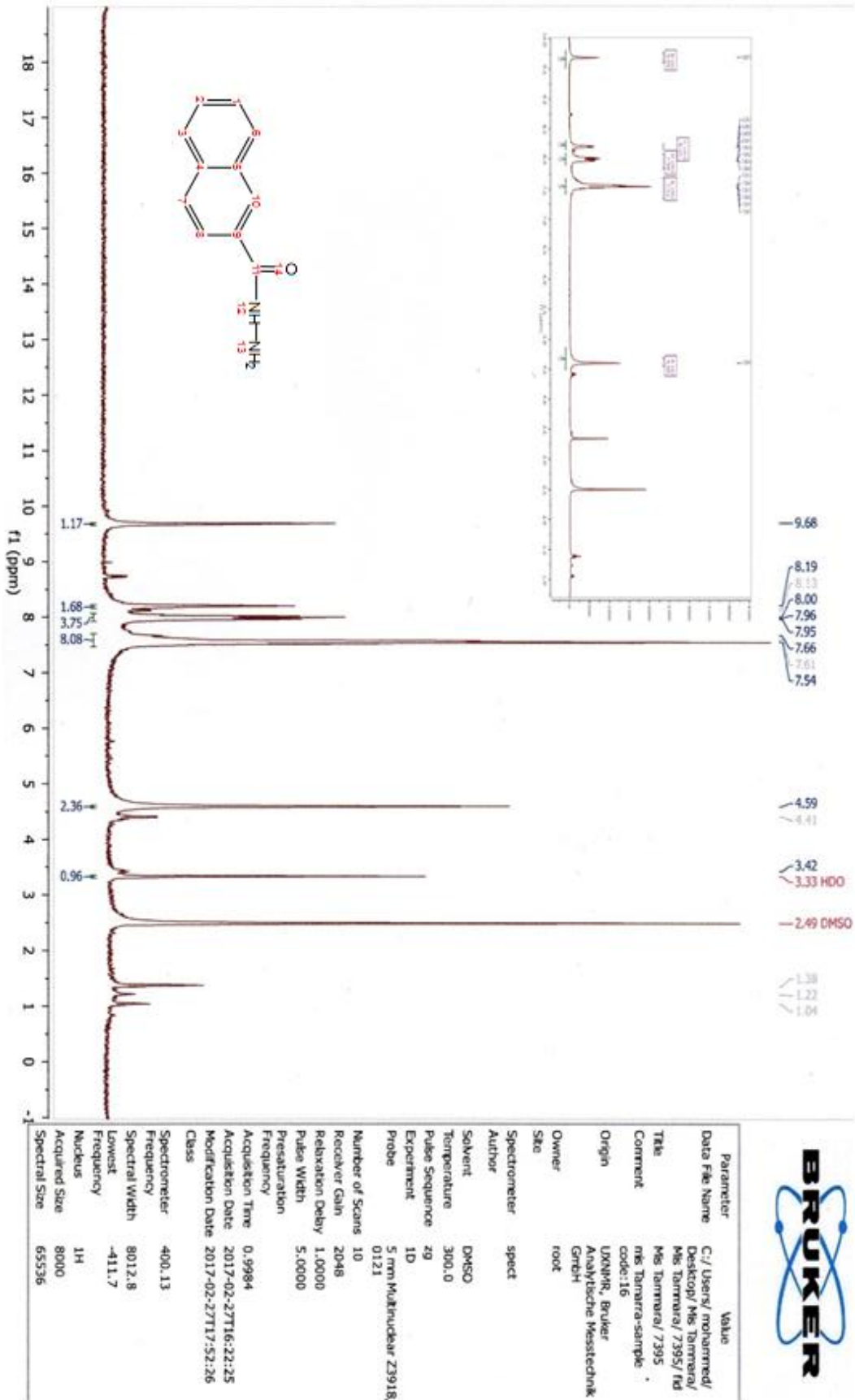


الشكل (2): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركب (9)

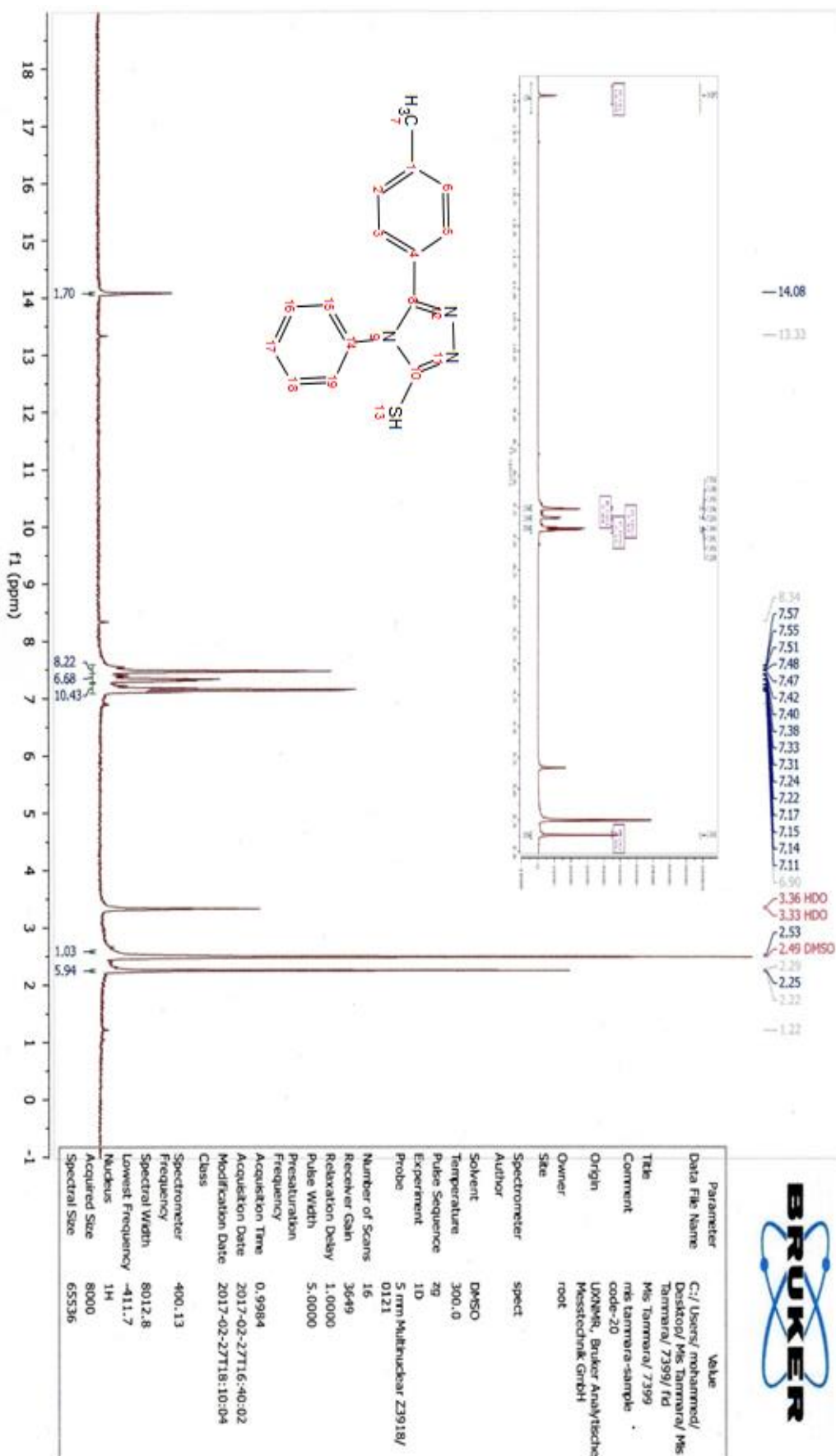


SHIMADZU

الشكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركب (21)



الشكل (4): طيف الرنين النووي المغناطيسي <sup>1</sup>H-NMR للمركب (3)



الشكل (5): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^1\text{H-NMR}$  للمركب (16)



1. Reddy Ch. S., Devi M. V., Sunitha M. and Nagaraj A., *Indian J. Chem.*, 55B: 590-597 (2016).
2. Rad O., Tibor R., Duma M. and Vlase L., *Studia. Ubb. Chemia.*, Lxi, 1: 17-32 (2016).
3. Abdelriheem N. A., Mohamed A. M. and Abdelhamid A.O, *Molecules.* , 22: 268 (2017).
4. Kataritzky A. R. and Rees C.W, Pergamon Press Ltd., England, 6: 427 (1984).
5. Petrow V., Stephenson O., Thomas A. J. and Wild A. M., *J. Chem. Soc., Part2*: 1508 (1958).
6. Radwan A. A., Alanazi F. K. and Al-Agamy M. H., *Braz. J. Pharm. Sci.*, 53:e15239 (2017).
7. Misra U., Hitkari A., Saxena A. and Shanker K., *Eur. J. Med. Chem.*, 31: 629-634 (1996).
8. Katica C. R. , Vesna D., Vlado K. and Aleksandra B., *Molecules.*, 6: 815-824 (2001).
9. Popiolek L., Paruch K., Patrejko P. and Biernasiuk A, *J. Iran Chem. Soc.*, 13: 1945-1951 (2016).
10. Sakis G. Y. and Matti F. S., *Iraq J. Chem.*, 16:52 (1991).
11. Yale H. L., Losee K., Martins J. and Bernstein J., *J. Am. Chem. Soc.*, 75:1933 (1953).
12. Wu M. T., *J. Heterocyclic Chem.*, 9:31 (1972).
13. El-Khawass S. M. and Habib N. S., *J. Heterocyclic Chem.*, 26:177 (1989).
14. Farghaly A. and El-Kashef H., *ARKIVOC.*, (xi): 7690 (2006).
15. Shafiee A., Yazdikarimy B. and Sadrai S., *J. Heterocyclic Chem.*, 26:1341 (1989).
16. Goswami B. N., Katakya J. C. S. and Baruah J. N., *J.Heterocyclic Chem.*, 21:1225 (1984).
17. Wade L. G. and Simek J. W., "Organic Chemistry". 9<sup>th</sup> ed. New York. London. Inc. (2016).
18. March J., "Advanced Organic Chemistry;Reactions, Mechanisms and Structure". 7<sup>th</sup> ed. McGraw-Hill Co., Japan, p.307 (2013).
19. Silverstein R. M., Bassler G. C. and Morrill T. C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds". 3<sup>th</sup> ed. John Wiley & Sons Inc.New York (1974).
20. Zamani K., Faghihi K., Sangi M. R. and Zolghavnein J., *Turk. J. Chem.*, 27:119-125. (2003).
21. Daoud K. M. and Ahmad A. K., *J. Edn. Sci.*, 41:22 (2000).
22. Erno B. P., Philippe B. and Martin B., "Structure Determination of Organic Compound Tables of Spectral Data". Verlag Berlin Heidelberg. (2009).
23. Williams D. H. and Fleming I., "Spectroscopic Methods in Organic Chemisty". 7<sup>th</sup> ed. Springer International Publishing,Switzerland AG (2019).
24. Barkovic I.D. and Morvin M., *Acta Pharm. Jugoslov*, 11, 39:Chem. Abst.,57:1-3, 2338h (1962).
25. Field L.D., Strenhell S. and Kalman J., "Organic Structuers From Spectra". 5<sup>th</sup> ed. John Wiely & Sons, Ltd (2012).