

بعض الدراسات على كيمياء أريل-آزو-إيزوأوكسازولون إعادة ترتيب جديدة لأريل-آزو-إيزوأوكسازولون إلى مشتقات 1،2،3-تريازول

* الدكتور حسن جميل البودي

** الدكتور أحمد علي فضة

(قبل للنشر في 2000/5/13)

□ الملخص □

لقد درست إعادة ترتيب المركبات 4-أريل آزو-3-إيزوأوكسازولون بتأثير بعض الأحماض الأمينية والمركبات التي تحوي مجموعة مثيلين نشطة مكونة مشتقات جديدة لمركبات 1،2،3-تريازول . ويهدف تحقيق ذلك تم تكاثف مشتقات 4-أريل آزو أوكسازولون مع الجليسين بوجود حمض الخل الثلجي لتعطي المركبات N-تريازويل الجليسين التي تشكلت عبر مكونات وسطية لم نستطع فصلها .
لقد سخنت المركبات تريازويل الجليسين (IV_{a,b}) مع P- نيتروينزالدهيد بوجود خلات الصوديوم حديثة الانصهار وبلاماء حمض الخل و تم الحصول نتيجة ذلك على مركبات 4-أريليدين-2-(2،5-ثنائي أريل تريازول -4-إيل)-2-أوكسازولين-5-أون (V_{a,b}) .
يعطي تفاعل مشتقات 4-أريل آزو إيزو أوكسازولون (II_{a,b}) مع حمض الأثرانيليك بوجود حمض الخل الثلجي حمض N-(2،5-ثنائي أريل تريازول -3-إيل-كربونيل) الأثرانيليك (VI_{a,b}) و الذي تمت حولته بتسخينه مع بلا ماء حمض الخل بهدف الحصول على مشتقات 4-تريازوليل-4-أوكسو-1،3-بنزوكسازين (VII_{a,b}) .
ومن جهة أخرى وجد أن تسخين مزيج من مالونونيتريل وأريل-آزو-إيزو أوكسازولون (II_{a,b}) ومعدن الصوديوم في الكحول الإيثيلي المطلق يعطي مشتقات جديدة من مركبات 4-نيتريل التريازوليل (VIII_{a,b}) .

* مدرس في قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة تشرين-اللاذقية-سوريا .

** أستاذ في قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة المنصورة-مصر .

Study of Some Reactions of ARYL-AZO- ISOXAZOLONE New Rearrangement of ARYL-AZO-ISOXAZOLONE to 1,2,3- TRIAZOLE Derivatives

Dr.AL-BOUDI.H.J. *

Dr.FADDA.A.**

(Accepted 13/5/2000)

□ ABSTRACT □

4-Arylazo-3-isoxazolone was rearranged by the effect of some amino acids and active methylene compounds to 1,2,3- triazole derivatives. Therefore, 4-Arylazo-isoxazolone derivatives refluxed with glycine in presence of glacial acetic acid to give triazolyl glycine. These compounds assumed to be formed via the intermediate. All attempts to separate compound were unsuccessful.

Compound (IV_{a,b}) and p-nitrobenzaldehyde (equimolar amounts) were heated in presence of freshly fused sodium acetate and acetic anhydride to yield 4-arylidene-2-(2,5-diaryltriazole-4-yl)-2-oxazolin-5-one (V_{a,b}).

Refluxing equimolar amounts of (II_{a,b}) and anthranilic acid in presence of glacial acetic acid yielded N-(2,5-diaryltriazole-3-yl carbonyl) anthranilic acid (VI_{a,b}). Compounds (VI_{a,b}) were successfully cyclized on heating with acetic anhydride to give 4-triazolyl-4-oxo-3,1-benzoxazine derivatives (VII_{a,b}).

On the other hand, it has been found that, heating a mixture of malononitrile and arylazo-isoxazolone (II_{a,b}) and metallic sodium metal in absolute ethanol afford the triazolyl-4-malonitril derivatives (VIII_{a,b}).

* Lecture-Department of Chemistry-Faculty of Sciences-Tishreen University (Syria).

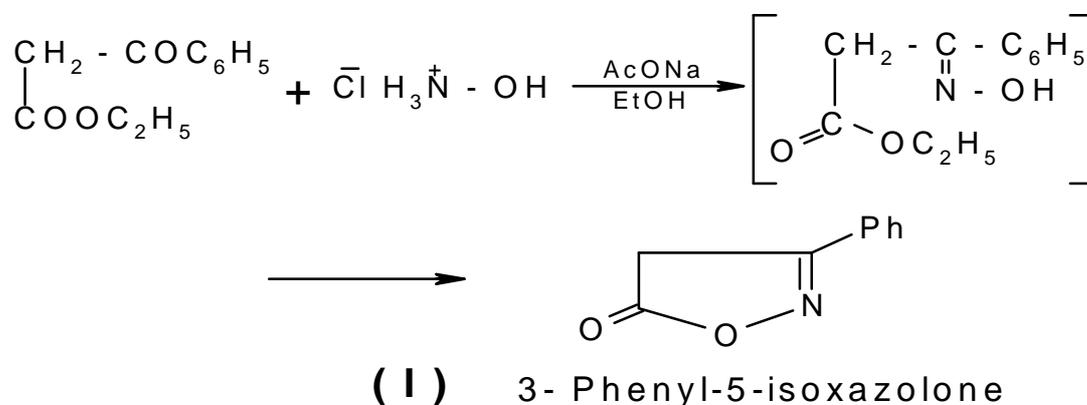
**Professor -Department of Chemistry-Faculty of Sciences-Mansoura University (Egypt).

مقدمة:

أردنا في هذا البحث استخدام طرق تحضير بعض أصبغة الأزو لمشتقات المركبات العضوية الحلقية غير المتجانسة والإستفادة منها في تقديم تفاعل إعادة ترتيب جديدة . واستكمالاً لما سبق نشره في مجال كيمياء الأصبغة العضوية وكيمياء 3،2،1- تريازول [3،2،1] قمنا بدراسة بعض تفاعلات مركبات أريل أزو الإيزوكسازولون وركزنا الدراسة حول إعادة ترتيب جديدة لها وتحويلها إلى مشتقات 3،2،1-تريازول.

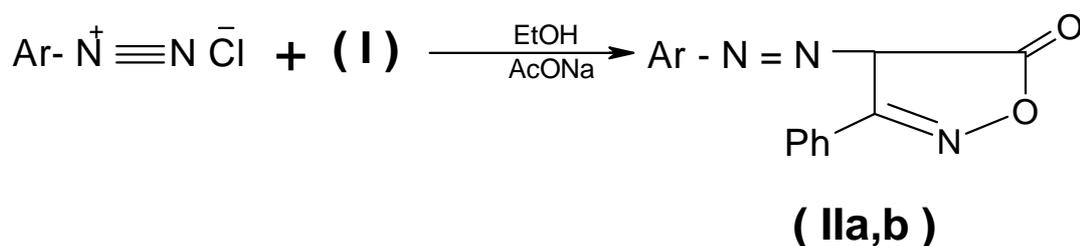
طريقة البحث:

لقد تم في بداية العمل تحضير المركب 3-فينيل إيزوأوكسازولون 3-phenyl-5-isoxazolone (I) لإستخدامه في تخليق بعض مشتقات أريل أزو إيزو الأوكسازولون (II_{a,b}) وقد تم تحضير المركب (I) بتفاعل الهيدروكسيل أمين هيدروكلوريد مع بنزويل خلات الإيثيل a- benzoyl ethyl acetate بوجود الإيثانول [4] ممثلاً ذلك بالمعادلة الآتية :



ويعد ذلك تم تفاعل المركب (I) مع بعض مشتقات ملح كلورينزين الديازونيوم حيث تشكل المركب: 4- [P - نتروفينيل (توليل)] أزو - 3 - فينيل - 5- إيزوكسازولون.

4-P-Nitrophenyl(tolyl)-azo-3-phenyl-5-isoxazolone (II_{a,b})



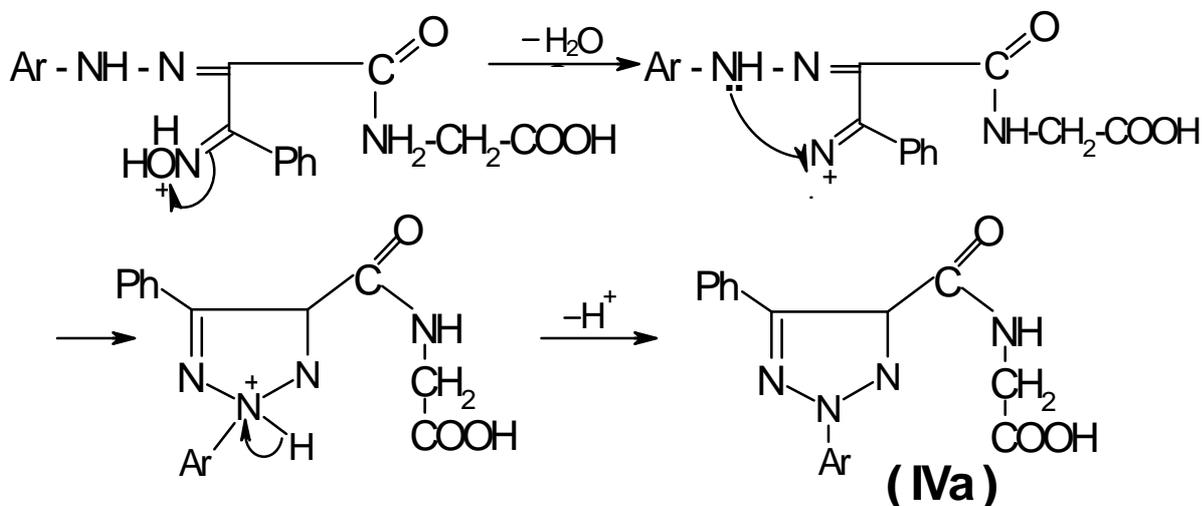
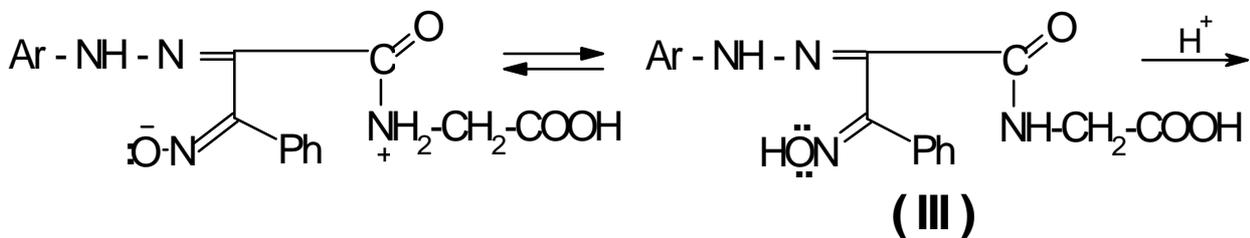
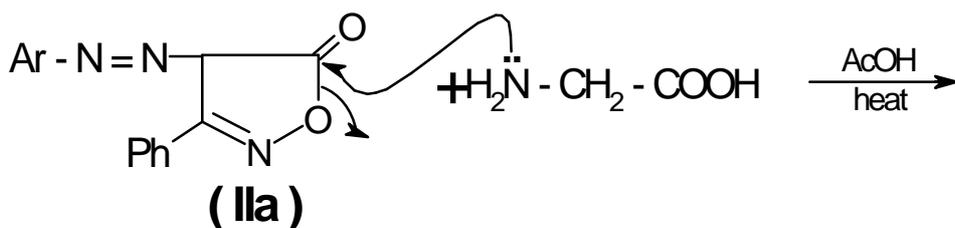
II a ; Ar = P - NO₂ - C₆H₅

حيث:

b ; Ar = P - CH₃ - C₆H₅

وفي دراسة غير مسبقة لتفاعلات إعادة الترتيب لأملح الديازونيوم التي سبق تحضيرها قمنا بمفاعلتها مع بعض الأحماض الأمينية والمركبات المحتوية على مجموعة مثيلين نشطة (-CH₂-) لنحصل بعدها على مشتقات التريازو المقابلة.

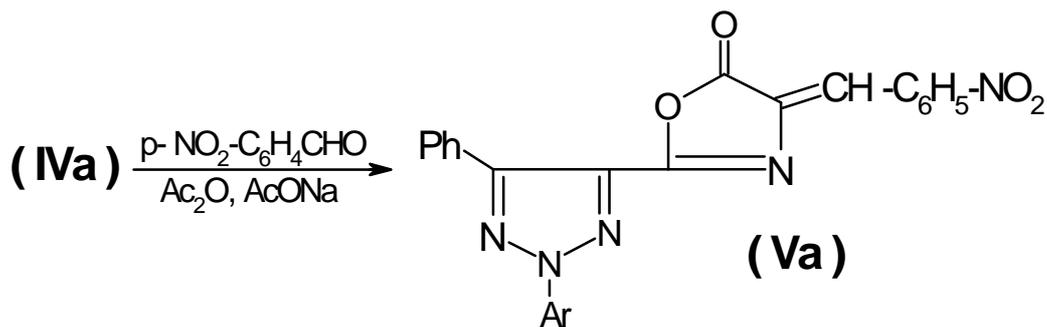
فعند تسخين خليط من الجليسين مع (II_a) بوجود حمض الخل الثلجي وإعادة ترتيب المركب الوسطي (III) حصلنا على المركب (IV_a) N-Trizolyl carbonyl glycine مع العلم أن جميع المحاولات التي أجريت لفصل المركب الوسطي (III) لم تتجح معنا.



إن تسخين المشتق 1،2،3-التريازول (IV_a) مع بارا-نيترو بنزالدهيد بوجود خلات الصوديوم اللامائية (حديثة الانصهار) وبوجود بلاماء حمض الخل مكن الحصول على المشتق:

4-(P-نتروبنزليدينيل)-2-(2-P-نتروفينيل-5-فينيل تريازول-4-يل)-2-أوكسازولين-5-أون.

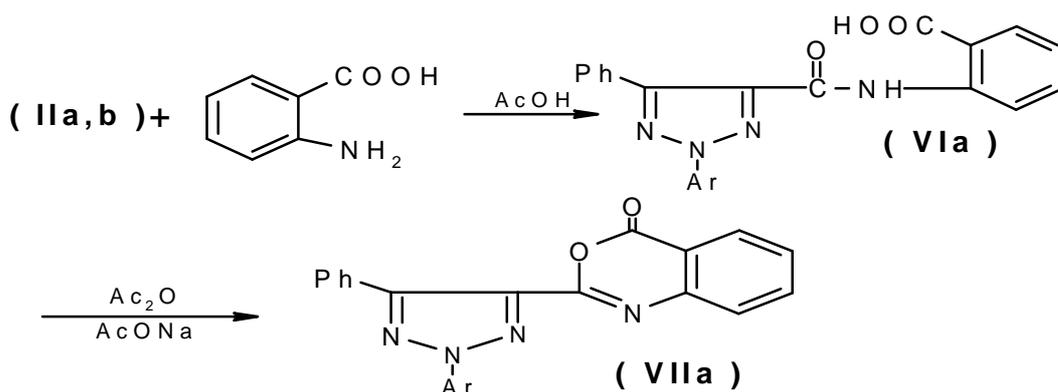
4-(P-nitrobenzylidene)-2-(2-P-Nitrophenyl-5-phenyl Triazol-4-yl)-2-oxazoline-5-one (V_a).



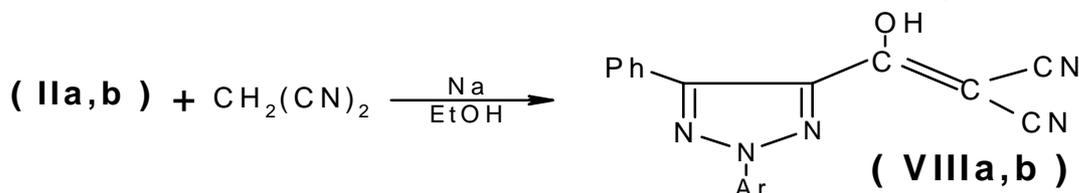
كما استخدمت بعض الأحماض الأمينية الأروماتية لمعرفة ما إذا كان تفاعل إعادة الترتيب يتم بوجودها أم لا، وبالفعل سخنت كميات متساوية مع حمض الأنترانيليك مع المركبات (II_{a,b}) ووجد عندها أن حلقة الإيزوأوكسازولون تنفتح مع

حدوث إعادة ترتيب للحصول على مشتق 3,2,1-تريازول وهو: N-(2,5-diaryl triazol-4-yl-carbonyl) anthranilic acid (VI_{a,b})

هذا وقد وجد أن تحلق المركبات (VI_{a,b}) يتم بسهولة بوجود بلاماء حمض الخل مكونة مشتقات 2-تريازوليل-4-أوكسو-3,1-بنزوكسازين. 2-Triazolyl-4-oxo-1,3-benzoxazine (VII_{a,b}) benzoxazine المقابلة [4].



ومن ناحية أخرى تم إجراء بعض التجارب على بعض المركبات التي تحتوي مجموعة مثيلين نشطة (-CH₂-) مثل : المالنثريل وإيثيل سيانوأسيئات حيث وجد أن المالنثريل يتفاعل بشكل جيد مع المركبات (II_{a,b}) معطياً التريازول Triazolyl-4-Nitril (VIII_{a,b}) المقابلة [5].



الجزء العملي:

لقد تمت تنقية المركبات العضوية المدروسة باستخدام طرق الفصل الكروماتوغرافي (كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة وكروماتوغرافيا العمود) حيث وجدت صعوبة بالغة في عملية الفصل والتنقية مما تتطلب إعادة الفصل لأكثر من مرة وكان المذيب المستخدم في عملية الفصل هو مزيج من خلات الإيثيل-الإيثانول-الماء بنسبة (10-10-70) على التوالي. وقد تمت التجارب في مختبر الكيمياء العضوية في قسم الكيمياء - جامعة السابع من أبريل - ليبيا.

كما وجد أثناء التحليل أن التفاعلات الكيميائية التي يتم بواسطتها تحضير الأصبغة العضوية المدروسة هي تفاعلات غير تامة حيث لوحظ من مقارنة حجم البقع على الورقة الكروماتوغرافية أن نسبة حدوث التفاعلات المدروسة قد أعطت مردوداً مثوياً يتراوح بين (42 - 63%).

هذا وقد لخصت بعض نتائج التحليل المدروسة للمركبات الناتجة في الجدول (I) وفيما يلي طرق تحضير المركبات العضوية (I - VIII)

1-تحضير المركب: 3-فينيل-5-إيزوأوكسازولون

3-phenyl-5-isoxazolone (I)

يُمزج 0.05 mol (8.5ml) من إيثيل بنزويل الأسيتات مع (20ml) إيثانول ثم يضاف إلى المزيج المتكون 0.05mol من الهيدروكسيل أمين هيدروكلوريد و 0.06 mol خلات الصوديوم الذائبة في (12ml) ماء. يسخن الخليط التفاعلي لمدة ساعتين، ثم يترك جانباً ليبرد، ترشح البلورات الناتجة وتعاد بلورتها بواسطة الكحول الإيثيلي (أنظر الجدول I).

2-تحضير المركب: 4-P- نيتروفينيل (توليل) آزو- 3-فينيل-5- إيزوكسازولون.

4-[P-Nitrophenyl(or tolyl)-azo-3-phenyl-5-isoxazolone (II_{a,b})

I-تحضير ملح فينيل الديازونيوم p-nitro-phenyl diazonium salt

يوضع 0.01 mol من بارا-نيتروأنيلين في كمية مناسبة من حمض كلور الماء (6 أضعاف كمية الأمين) ثم يضاف ويبطء شديد 0.01 mol من محلول نتريد الصوديوم الثلجي، يبرد المحلول الناتج لدرجة الصفر المئوية ولمدة ساعتين حيث يتكون ملح الديازونيوم المطلوب، وينفس الطريقة يتم تحضير p-Toluidine diazonium salt .

II- تشكيل المركبات (الصبغة II_{a,b}) : يضاف ملح الديازونيوم المتشكل في الخطوة (أ) ويبطء شديد إلى محلول 0.01 mol من مركب الإيزوأوكسازولون الذائب في (10ml) كحول إيثيلي مع (0.5g) من خلات الصوديوم، حيث تتم الإضافات بتبريد المحلول الكلي في حمام ثلجي مع التحريك المستمر لمدة نصف ساعة، ثم ترشح البلورات الناتجة وتعاد بلورتها لنحصل عليها بشكل أكثر نقاوة.

3- تحضير المركب: 4-فينيل-2-P-N-نيتروفينيل (توليل)-5-تريازويل جلسين

4-phenyl-2-N-P-Nitrophenyl(tolyl)-5- Triazolyl glycine (IV_{a,b})

يسخن مزيج من 0.004 mol من الصبغة (II) و 0.005 mol من الجليسين بوجود 10-15ml من حمض الخل الثلجي لمدة ساعتين، ثم يبرد المحلول بإضافة ماء مثلج حتى ظهور بلورات جيدة التشكل، تجمع وتعاد بلورتها باستخدام الكحول الإيثيلي.

4-تحضير المركب: 4-(P-نيتروبنزليدينيل)-2-(2-P-نيتروفينيل(or tolyl)-5-phenyl-2-أوكسازولين-5-أون.

4-(P-nitrobenzylidenyl)-2-(2-P-Nitrophenyl(or tolyl)-5-phenyl

Triazol-4-yl)2-oxazoline-5-one (V_{a,b})

يحضر مزيج من 0.01 mol من المركب (IV) و 0.01 mol من بارا نيتروبنزالدهيد و 0.01 mol من خلات الصوديوم وبوجود بلاماء حمض الخل بعدها يسخن المزيج الناتج لمدة ساعتين عر تقطير مرتد ، ثم يبرد المحلول الناتج بإضافة ماء مثلج حتى ظهور بلورات جيدة التشكل، ترشح وتجمع لتتم بلورتها باستخدام الكحول الإيثيلي.

5-تحضير المركب: N-(5,2-ثنائي أريل تريازول-4-إيل-كربونيل) حمض الأنترانيليك

N-(2,5-diaryl triazol-4-yl-carbonyl) anthranilic acid(VI_{a,b})

تسخن كميات متساوية من حمض الأنترانيليك 0.01 mol anthranitic acid مع 0.01 mol من أريل آزو إيزو أوكسازولون (II_{a,b}) لمدة ساعتين وبوجود حمض الخل الثلجي، يبرد بعدها المحلول الناتج ويضاف إليه بضع قطرات من الماء المثلج حيث تتكون بلورات جيدة، ترشح وتجمع لتعاد بلورتها باستخدام الكحول الإيثيلي.

6-تحضير المركب: 2-تريازوليل-4-أوكسو-3,1-بنزوكسازين.

2-Triazolyl-4-oxo-1,3- benzoxazine (VII_{a,b})

عند تسخين المركب (VI) مع بلاماء حمض الخل بوجود قليل من خلات الصوديوم (حديثة الانصهار) نحصل على راسب أصفر من المركب (VII).

Triazolyl-4-malonitril derivatives (VIII_{a,b})

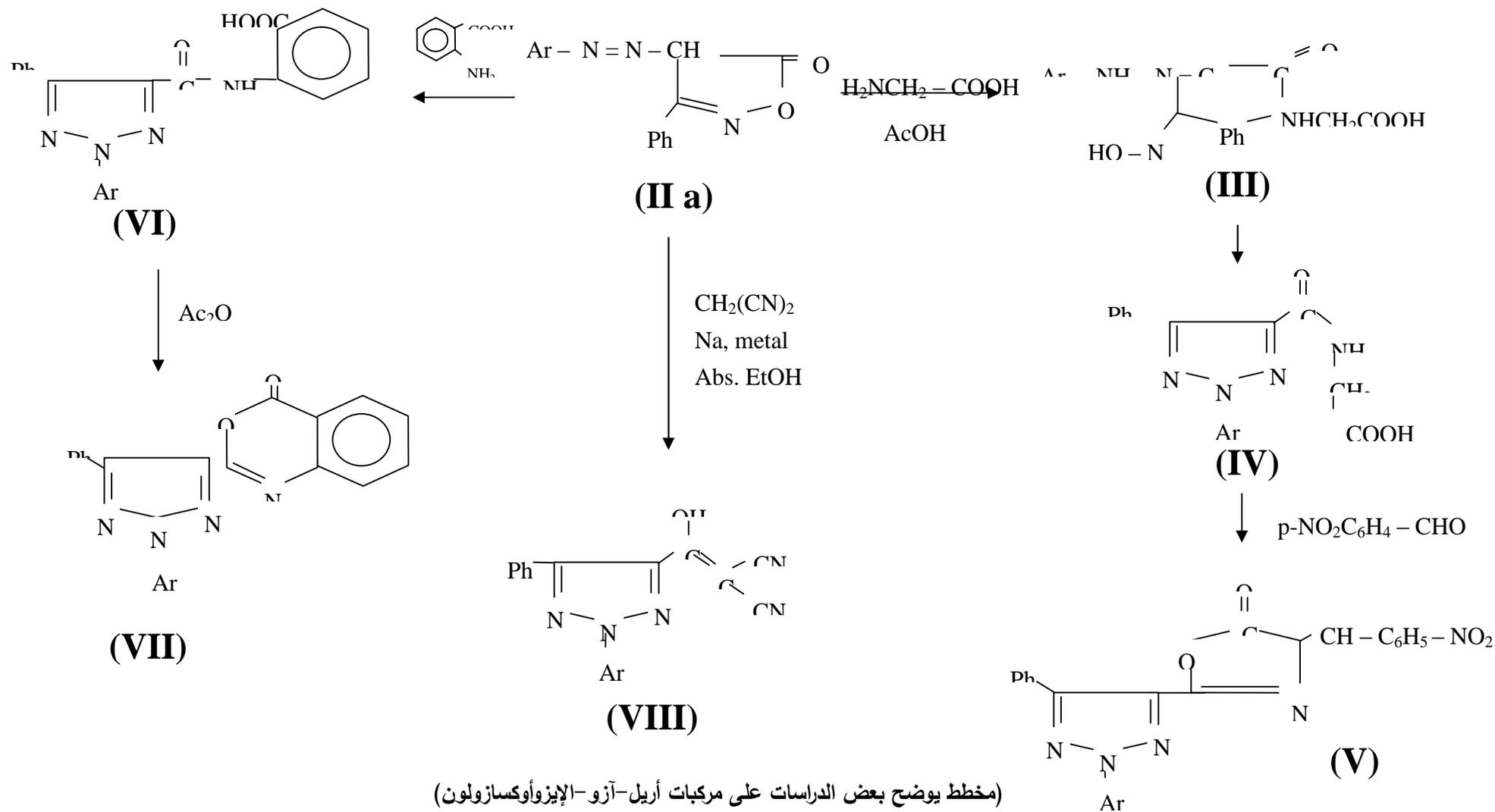
نحضر مزيجاً من 0.004 mol من المركب (II) مع 0.01 mol من معدن الصوديوم بوجود (10-15 ml) من الكحول الإيثيلي الجاف (المطلق)، ثم يسخن المحلول المتكون لمدة ساعتين ونصف، بعدها يبرد بواسطة حمام ثلجي حوالي الساعة تقريباً عندها يعادل الناتج بإضافة محلول مخفف (5%) من حمض الهيدروكلوريك، ترشح البلورات الناتجة وتجمع ليعاد بلورتها باستخدام الكحول الإيثيلي.

وأخيراً ومما سبق فقد تم باستخدام بعض الأصبغة العضوية الحديثة التحضير (أصبغة الأزو) تقديم تفاعل جديد في إعادة ترتيب غير مدروسة لمركبات أريل أزو-الايروأوكسازولون للحصول على مشتقات جديدة أيضاً من مركبات 1،2،3-تريازول.

كما تجري الدراسة الحالية على المركبات الصباغية الناتجة لمعرفة مدى استخدامها كمواد صباغية جديدة على خيوط النايلون والبولي أكريلك والبولي استر.

الجدول I- بعض الخواص التحليلية التجريبية للمركبات الحديثة المحضرة

التحليل الكمي % نظري-(تجريبي)			الصيغة الجزيئية	درجة الانصهار (C°)	اللون	R	رقم المركب
C	H	N					
67.08 (66.91)	4.30 (4.20)	8.69 (8.58)	C ₉ H ₇ NO ₂	152	وردي		I
58.00 (57.88)	3.12 (3.00)	18.06 (17.88)	C ₁₅ H ₁₀ N ₄ O ₄	120	وردي	P-NO ₂	IIa
68.00 (67.89)	4.65 (4.52)	15.05 (14.90)	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₂	137	وردي	P-CH ₃	b
55.58 (55.47)	3.54 (3.41)	19.07 (18.93)	C ₁₇ H ₁₃ N ₅ O ₅	142	أحمر	P-NO ₂	IVa
65.90 (65,71)	3.40 (3.38)	17.39 (17.23)	C ₂₄ H ₁₅ N ₆ O ₆	118	--	P-NO ₂	Va
61.53 (61.39)	3.40 (3.33)	16.31 (16.16)	C ₂₂ H ₁₅ N ₅ O ₅	220	--	P-NO ₂	VIa
69.34 (69.20)	4.52 (4.71)	15.07 (14.92)	C ₂₃ H ₁₈ N ₄ O ₃	231	--	P-CH ₃	b
64.07 (63.90)	3.39 (3.28)	17.03 (16.90)	C ₂₂ H ₁₄ N ₅ O ₄	243	أصفر	P-NO ₂	VIIa
72.44 (72.30)	4.46 (4.35)	14.73 (14.61)	C ₂₃ H ₁₇ N ₄ O ₂	245	أصفر	P-CH ₃	b
60.33 (60.18)	2.79 (2.66)	23.46 (23.37)	C ₁₈ H ₁₀ N ₆ O ₃	140	--	P-NO ₂	VIIIa
69.72 (69.56)	3.97 (3.88)	21.40 (21.29)	C ₁₉ H ₁₃ N ₅ O	110	--	P-CH ₃	b



(مخطط يوضح بعض الدراسات على مركبات أريل-آزو-الإيزوأوكسازولون)

.....

- 1- FADDA, A.A., KHALID, A.M. ,ELAGIZY,S.A. , 1990- Synthesis of azodisperse dyes containing triazole ring for dyeing acetate and other fibres. Ibid, Egypt, part. 1, pp.15,190.
- 2- FADDA, A.A. 1990- Guide book to the Chemistry of dyes. Egyptian Chemical Society, Egypt.
- 3- GILCHRIST, T. 1992- Heterocyclic Chemistry. 2 nded- John Wiley & Sons.Inc, New York.
- 4- FITTON, A. and SMALLEY,R. 1968 - Practical Heterocyclic Chemistry. Academic press London, pp. 24,25.
- 5- FADDA, A.A. and ELMORSY,S. 1988- Synthesis of azodisperses dyes from activated nitriles for dyeins acetate and other fibres. Indian J.Text., pp. 13,87.