



ISSN: 1608-9391
e-ISSN: 2664-2786

Received:16/8/2020
Accepted:30/10/2020

تحضير ودراسة بعض قواعد شيف الجديدة المشتقة من البايرازولو-كومارين

احمد غالب عبد السلام* عدنان عثمان عمر**

قسم الكيمياء /كلية العلوم /جامعة الموصل

*E-mail: chemistahmedghalib@gmail.com

**E-mail: adnan.hasska94@yahoo.com

الملخص

تضمن البحث تحضير ودراسة طيفية لبعض قواعد شيف المشتقة من البايرازولو-كومارين باستخدام 3-اسيتايل كومارين (1) كمادة اولية والتي تم تحضيرها من خلال تكاثف نوفيناجيل لمشتق السالسالديهايد مع مركب اسيتو خلات المثيل وباستخدام البيريدين كحفاز. تم تحضير المركبات (3-Methyl 1-Substituted Pyrazolo[4,5-c]Coumarin) (2a,2b,3a,3b) من خلال تفاعل المركب (1) مع الهيدرازين ومشتقاته في وسط قاعدي. عند تفاعل المركبات (3a, 2b, 3a, 3b) مع زيادة من الهيدرازين المائي باستخدام البيريدين كوسط قاعدي تم تحضير المركبات (3-Methyl1-Substituted Pyrazolo[4,5-c]1-AminoQuinoline-2-one) (4a, 4b, 5a, 5b) من خلال استبدال ذرة الاوكسجين بذرة نيتروجين لحلقة البايرون. في هذا البحث ايضا تم تحضير بعض قواعد شيف من خلال مفاعلة المركبات (4a,4b,5a,5b) الحاوية على مجموعة امينو حرة مع البنزالديهايد او مشتقاته لإعطاء قواعد شيف (Substituted Benzylidene (3-Methyl 1-Hydro/ Phenyl/ Amido/ Thiamido Pyrazolo[4,5-c])1-Amino Quinoline-2-one) (6a-e) - (9a-e) تم تشخيص المركبات المحضرة في البحث باستخدام الطرائق الفيزيائية وكذلك الطرائق الطيفية من خلال طيف الاشعة تحت الحمراء (I.R) وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ($^1\text{H-NMR}$).

الكلمات الدالة: 3-اسيتايل كومارين، بايرازولين، كوينولين-2-اون، قواعد شيف.

يعد الكومارين ومشتقاته من المركبات المهمة في الكيمياء العضوية. وتتواجد في المركبات الطبيعية فضلا عن تحضيرها المختبري والصناعي وتمثل هذه المركبات نوعا مهما من المركبات الحلقية غير المتجانسة وتمتلك اهمية كبيرة في مجالات عديدة لاسيما المجالات الدوائية والاهمية البيولوجية، حيث اظهرت مركبات الكومارين نشاطا واضحا كمواد مضادة للتخثر (Anticoagulant) مثل الوارفارين Warfarin و Dicumarol، مضاد للالتهابات (Anti-inflammatory) مثل Esculetin (Thakur *et al.*, 2015)، مضاد للسرطان (Anticancer) مثل Psoralens (Rohini and Srikumar, 2014) ومضاد للبكتيريا (Antibacterial) مثل Imperatorin (Venugopala *et al.*, 2013).

اما مركبات البايرازولين فهي تعد من المركبات الحلقية غير المتجانسة التي لها اهمية في مختلف المجالات لاسيما الدوائية والبيولوجية حيث تمتلك مركبات البايرازولين فعالية بيولوجية ضد الميكروبات (Antimicrobial Activity) (Desai, 2014)، ضد السرطان (Anticancer Activity) (Raghav and Singh, 2014)، ضد الاكسدة (Antioxidant Activity) (Kumar *et al.*, 2013)، ضد الاكتئاب (Antidepressant Activity) (Mathew *et al.*, 2014)، ضد الفايروسات (Antiviral Activity) (Ramajayam, *et al.*, 2010) ضد البكتيريا (Antibacterial Activity) (Saied and Roof, 2019).

تعتبر قواعد شيف من المركبات الكيميائية ذات الاهمية الكبيرة في مختلف المجالات وتمتلك الصيغة الكيميائية العامة $(R_1CH=NR_2)$ ويمكن الحصول عليها من تكاثف الالديهيد او الكيتون مع الامينات الاروماتية الاولية حيث يؤدي الي تكوين الازوميثين او ما يعرف بالامين (Wade, 2013)، تعتبر قواعد شيف مركبات وسطية مهمة في التخليق العضوي خاصة في تحضير الامينات الثانوية والمركبات الحلقية غير المتجانسة. ومن جهة اخرى تستخدم قواعد شيف في الاصباغ (Dyes)، والالياف الصناعية (Synthetic Fibers) والتصوير الفوتوغرافي الملون (Color Photography) لتقليل حساسية الضوء (Da Silva *et al.*, 2011). تمتلك قواعد شيف فعالية بيولوجية ضد السرطان (Anticancer) (Hassan *et al.*, 2018)، ضد الميكروبات (Antimicrobial) (Rudrapal *et al.*, 2012) ضد البكتيريا (Antibacterial) (Hamed, *et al.*, 2020) ضد السل (Antituberculosis) (Castelino *et al.*, 2016) ضد الايدز (Anti-HIV) (Ahmed, *et al.*, 2014) (Fonkui *et al.*, 2018).

المواد وطرائق العمل

الأجهزة والمواد الكيميائية المستخدمة:

جهاز قياس درجة الانصهار او التفكك للمركبات المحضرة

Stuart Melting Point / SMP 30/ ST 15, uk, melting points used (uncorrected)

جهاز قياس طيف الاشعة تحت الحمراء بدلالة العدد الموجي في جامعة الموصل/ كلية الصيدلة

Alpha. P Bruker Optic Atrdiamod FT-IR Infrared Spectrophotometer

جهاز قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي

استخدام المذيب ثنائي مثيل سلفوكسايد $(DMSO-d_6)$ وكذلك استخدام محلول رباعي مثيل السليكون

(tetramethylsilane) (TMS) كمحلول قياسي داخلي

Bruker Avance 400 MHz

جميع المواد الكيميائية المستخدمة كانت من انتاج شركات

(Scharlau), (Fluka), (BDH), (Sigma-Aldrich)

تحضير (3-اسيتايل كومارين) (1):

تمزج مولات متساوية (0.029 moles) من السالسالديهايد مع اسيتو خلات المثل، مع التحريك المغناطيسي المستمر يضاف (0.5 ml) من البيريدين على شكل قطرات يلاحظ تكون راسب اصفر اللون يستمر التحريك (5 min.) لإكمال التفاعل، يرشح الراسب ويغسل بالإيثانول ومن ثم تعاد بلورته بواسطة الميثانول الساخن ليعطي راسبا أصفر فاتحا درجة انصهار-120) (122°C) وينسبة ناتج 90 % (Borges et al., 2005).

تحضير مركبات السلسلة الأولى (حلقة البايرازولين):**• تحضير المركبات (2a, 2b)**

من خلال مفاعلة مولات متساوية (0.005mole) من 3-اسيتايل كومارين (1) مع الهيدرازين و الفنيل هيدرازين للحصول على المركبات (2a, 2b)، بإضافة اقل حجم من البيريدين (Pyridine) وتحريك مزيج التفاعل لمدة 15 دقيقة بدرجة حرارة المختبر بعدها يتم رفع درجة الحرارة الى (50 °C) مع استمرار التحريك لمدة (2-6 hrs.)، بعد اكتمال يترك مزيج التفاعل ليبرد عند درجة حرارة المختبر ثم يسكب على مبروش الثلج للحصول على الراسب الذي يُرشح ويُغسل وتُعاد بلورته باستخدام الايثانول (Abdou, 2014) ويوضح (الجدول 1) الخواص الفيزيائية للمركبين.

الجدول 1: الخواص الفيزيائية للمركبات (2a, 2b)

Comp. No.	Y	Molecular Formula	M.p. (°C)	Yield (%)	Colour
2a	-H	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₂	242-244	45	اصفر
2b	-Ph	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	252-254	56	ابيض

• تحضير المركبات (3a, 3b)

باتباع طريقة العمل السابقة وباستخدام سمي كاربازيد، ثايوسمي كاربازيد تم الحصول على راسب يرشح ويغسل وتعاد بلورته بالإيثانول للحصول على المركبات (3a, 3b) (Abdou, 2014)، ويوضح (الجدول 2) الخواص الفيزيائية للمركبين.

الجدول 2: الخواص الفيزيائية للمركبات (3a, 3b)

Comp. No.	Y	Molecular Formula	M.p. (°C)	Yield (%)	Colour
3a	-CONH ₂	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₃	221-224	65	اصفر
3b	-CSNH ₂	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	239-241	57	اصفر

تحضير مركبات السلسلة الثانية (مشتقات الكونولين-2-اون) (4a, 4b, 5a, 5b):**• تحضير المركبات (4a, 4b)**

يتم مزج (0.01mole) من المركبين (2a,2b) مع زيادة من الهيدرازين في الايثانول (25 ml) ويصعد المزيج لمدة 12 ساعة، ثم يبرد مزيج التفاعل ويُرشح للحصول على الراسب الذي يُغسل وتُعاد بلورته بواسطة الكلوروفورم (CHCl₃) للحصول على المركبات (4a, 4b) (Al-Bayati and Radi, 2010) ويوضح (الجدول 3) الخواص الفيزيائية للمركبين.

الجدول 3: الصفات الفيزيائية للمركبات (4a, 4b)

Comp. No.	Y	Molecular Formula	M.p. (°C)	Yield (%)	Colour
4a	-H	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O	133-135	77	اصفر
4b	-Ph	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O	182-184	71	ابيض

تحضير المركبات (5a, 5b)

باتباع طريقة العمل السابقة تم الحصول على راسب يرشح ويغسل وتعاد بلورته بالكلوروفورم (CHCl₃) للحصول على المركبات (5a,5b) (Al-Bayati and Radi, 2010). ويوضح (الجدول 4) الخواص الفيزيائية للمركبين.

الجدول 4: الصفات الفيزيائية للمركبات (5a, 5b)

Comp. No.	Y	Molecular Formula	M.p. (°C)	Yield (%)	Colour
5a	-CONH ₂	C ₁₂ H ₁₃ N ₅ O ₂	175-177	83	ابيض
5b	-CSNH ₂	C ₁₂ H ₁₃ N ₅ OS	177-179	85	اصفر

تحضير قواعد شيف (6a-e) - (9a-e):

الطريقة العامة:

يتم مزج مولات متساوية من المركبات (4a,4b,5a,5b) والبنزالديهايد او معوضاته في (25 ml) من الكلوروفورم والتصعيد لمدة (6-8 hrs.)، ثم تبريد مزيج التفاعل والترشيح للحصول على الراسب الذي تُعاد بلورته بواسطة الكلوروفورم للحصول على المركبات (6a-e) - (9a-e) (Al-Bayati and Radi, 2010) وتوضح (الجدول 5,6,7,8) الخواص الفيزيائية للمركبات.

الجدول 5: الخواص الفيزيائية للمركبات (6a-e)

Comp. No.	Y	R	Molecular Formula	M.p. (°C)	Yield (%)	Colour
6a	H	H	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O	156-158	66	اصفر
6b	H	p-NO ₂	C ₁₈ H ₁₅ N ₅ O ₃	112-114	82	اصفر فاتح
6c	H	p-Br	C ₁₈ H ₁₅ BrN ₄ O	168-170	76	اصفر
6d	H	o-OH	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₂	212-214	61	اصفر غامق
6e	H	2,4-DiMeO	C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₃	266-268	50	برتقالي

الجدول 6: الخواص الفيزيائية للمركبات (7a-e)

Comp. No.	Y	R	Molecular Formula	M.p. (°C)	Yield (%)	Colour
7a	-Ph	H	C ₂₄ H ₂₀ N ₄ O	210-212	63	اصفر
7b	-Ph	p-NO ₂	C ₂₄ H ₁₉ N ₅ O ₃	122-124	79	اصفر
7c	-Ph	p-Br	C ₂₄ H ₁₉ BrN ₄ O	188-190	72	اصفر
7d	-Ph	o-OH	C ₂₄ H ₂₀ N ₄ O ₂	216-218	57	اصفر غامق
7e	-Ph	2,4-DiMeO	C ₂₆ H ₂₄ N ₄ O ₃	232-234	50	برتقالي

الجدول 7: الخواص الفيزيائية للمركبات (8a-e)

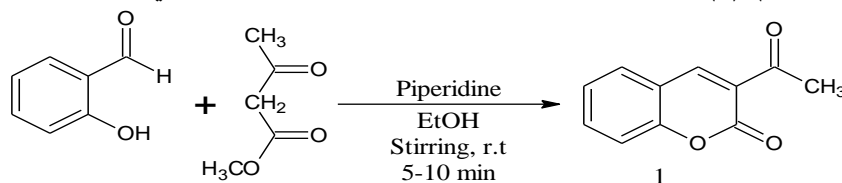
Comp. No.	Y	R	Molecular Formula	M.p. (°C)	Yield (%)	Colour
8a	-CONH ₂	H	C ₁₉ H ₁₇ N ₅ O ₂	217-219	70	اصفر
8b	-CONH ₂	p-NO ₂	C ₁₉ H ₁₆ N ₆ O ₄	146-148	85	اصفر فاتح
8c	-CONH ₂	p-Br	C ₁₉ H ₁₆ BrN ₅ O ₂	165-167	78	اصفر
8d	-CONH ₂	o-OH	C ₁₉ H ₁₇ N ₅ O ₃	222-224	65	اصفر
8e	-CONH ₂	2,4-DiMeO	C ₂₁ H ₂₁ N ₅ O ₄	260-262	54	برتقالي

الجدول 8: الخواص الفيزيائية للمركبات (9a-e)

Comp. No.	Y	R	Molecular Formula	M.p. (°C)	Yield (%)	Colour
9a	-CSNH ₂	H	C ₁₉ H ₁₇ N ₅ OS	152-154	67	اصفر
9b	-CSNH ₂	p-NO ₂	C ₁₉ H ₁₆ N ₆ O ₃ S	177-179	81	اصفر فاتح
9c	-CSNH ₂	p-Br	C ₁₉ H ₁₆ BrN ₅ OS	256-258	77	اصفر
9d	-CSNH ₂	o-OH	C ₁₉ H ₁₇ N ₅ O ₂ S	267-269	61	اصفر غامق
9e	-CSNH ₂	2,4-DiMeO	C ₂₁ H ₂₁ N ₅ O ₃ S	Dec.	58	برتقالي

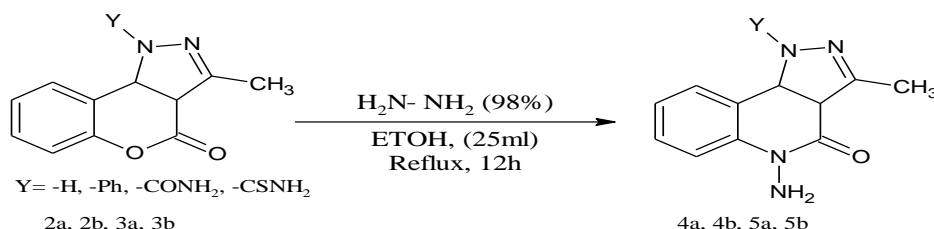
النتائج والمناقشة

يعتبر (3-اسيتايل كومارين) (1) مادة اولية لتحضير سلسلة من المركبات العضوية والتي لها اهمية متعددة الاستخدامات



المخطط 1: معادلة تحضير الاسيتيل كومارين (1)

تم تشخيص هذا المركب باستخدام طيف الاشعة تحت الحمراء (I.R) حيث اظهر حزمة امتصاص عند (3040 cm⁻¹) تعود لتردد مط اصرة (C-H) الاروماتية، حزمة امتصاص عند (2944 cm⁻¹) تعود لتردد مط اصرة (C-H) الاليفاتية، حزمة امتصاص عند (1745 cm⁻¹) تعود لتردد مط اصرة (C=O) لللاستر الحلقي، حزم امتصاص عند (1703 cm⁻¹) تعود لتردد مط اصرة (C=O) الكيتونية، حزم امتصاص عند (1610cm⁻¹) تعود لتردد مط اصرة (C=C) للأوليفين، حزم امتصاص عند



المخطط 3: معادلة تحضير مشتقات الكوينولين-2-اون (4a,4b, 5a,5b)

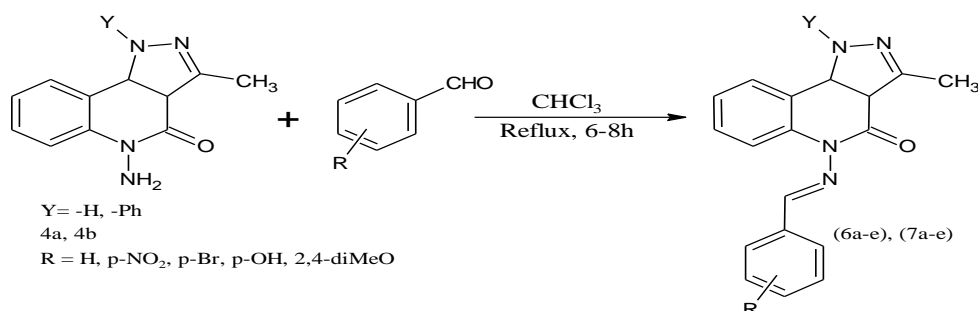
تم تشخيص هذه المركبات بوساطة الطرائق الفيزيائية و طيف الاشعة تحت الحمراء (I.R) الذي اظهر حزم امتصاص في المدى $(3155-3248 \text{ cm}^{-1})$ $(3375-3426 \text{ cm}^{-1})$ ، تعود لتردد مط اصرة (N-H) لمجموعة (NH_2) ، حزم امتصاص في المدى $(3043-3081 \text{ cm}^{-1})$ تعود لتردد مط اصرة (C-H) الاروماتية، حزم امتصاص في المدى $(2923-2998 \text{ cm}^{-1})$ تعود لتردد مط اصرة (C-H) الالفاتية، الاروماتية، حزم امتصاص في المدى $(1685-1700 \text{ cm}^{-1})$ تعود لتردد مط اصرة (C=O) (Amide)، حزم امتصاص في المدى $(1647-1664 \text{ cm}^{-1})$ تعود لتردد مط اصرة (C=N)، حزم امتصاص في المدى $(1550-1585 \text{ cm}^{-1})$ تعود لتردد مط اصرة (C=C) للحلقة الاروماتية، واختفاء حزم الامتصاص العائدة لتردد مط اصرة (C=O) للأستر الحلقي كما موضح في (الجدول 10).

الجدول 10: بيانات طيف الاشعة تحت الحمراء (I.R) للمركبات (4a, 4b, 5a, 5b)

Comp. No.	I.R $\nu \text{ cm}^{-1}$ (KBr)					
	N-H	C-H (Ar.)	C-H (Aliph.)	C=O	C=N	C=C C≡C (Ar.)
4a	3375 3155	3054	2970	1700	1647	1585 1485
4b	3415 3248	3043	2923	1697	1650	1550 1495
5a	3421 3230	3076	2995	1685	1659	1560 1475
5b	3426 3235	3081	2998	1691	1664	1565 1481

وفي هذا البحث أيضا تم تحضير قواعد شيف (الايمنيات) من خلال تفاعل المركبات (4a, 4b) مع البنزالديهيد او

معضاته



المخطط 4: معادلة تحضير قواعد شيف (6a-e) & (7a-e)

تم تشخيص قواعد شيف (الايمنيات) (6a-e) و (7a-e) من خلال طيف الاشعة تحت الحمراء (I.R) الذي اظهر حزم امتصاص في المدى $(3420-3440 \text{ cm}^{-1})$ تعود لتردد مط اصرة (N-H) للمركبات (6a-e)، حزم امتصاص في المدى $(3031-3065 \text{ cm}^{-1})$ تعود لتردد مط اصرة (C-H) الاروماتية، حزم امتصاص في المدى $(2975-2997 \text{ cm}^{-1})$ تعود لتردد مط

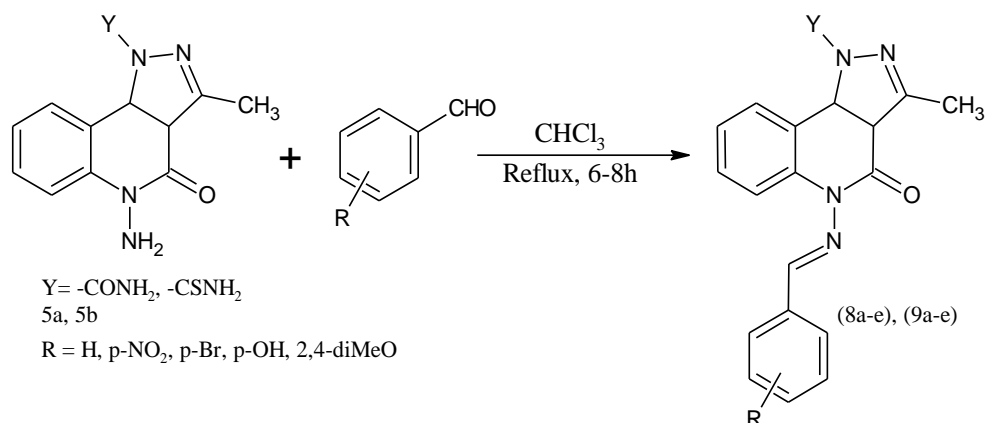
اصرة (C-H) الاليفاتية، حزم امتصاص في المدى ($1683-1700\text{ cm}^{-1}$) تعود لتردد مط اصرة (C=O Amide)، حزم امتصاص في المدى ($1600-1625\text{ cm}^{-1}$) تعود لتردد مط اصرة (C=N)، حزم امتصاص في المدى ($1515-1550\text{ cm}^{-1}$) تعود لتردد مط اصرة (C=C) الاروماتية، حزم امتصاص في المدى ($1461-1510\text{ cm}^{-1}$) تعود لتردد مط اصرة (C≡C) الاروماتية، حزم امتصاص في المدى ($3225-3230\text{ cm}^{-1}$) تعود لتردد مط اصرة (O-H)، حزم امتصاص في المدى ($1518-1520\text{ cm}^{-1}$) Asymmetric تعود لتردد المط غير المتناظر لأصرة (N≡O)، حزم امتصاص في المدى ($1330-1340\text{ cm}^{-1}$) Symmetric تعود لتردد المط المتناظر لأصرة (N≡O)، حزم امتصاص في المدى ($1230-1241\text{ cm}^{-1}$)¹ تعود لتردد مط اصرة (C-O-C)، حزم امتصاص في المدى ($550-560\text{ cm}^{-1}$) تعود لتردد مط اصرة (C-Br) كما موضح في (الجدول 11).

الجدول 11: بيانات طيف الاشعة تحت الحمراء (I.R) لقواعد شيف (6a-e) & (7a-e)

Comp. No.	I.R $\nu\text{ cm}^{-1}$ (KBr)								
	Y	R	N-H	C-H (Ar.)	C-H (Aliph.)	C=O	C=N	C=C C≡C (Ar.)	Other
6a	H	H	3431	3055	2983	1696	1610	1525 1471	----
6b	H	p-NO ₂	3435	3060	2992	1699	1615	1530 1475	NO ₂ Asy./Sym. 1518,1330
6c	H	p-Br	3440	3065	2997	1700	1620	1535 1480	C-Br 550
6d	H	o-OH	3426	3050	2978	1691	1605	1520 1466	OH 3225
6e	H	2,4-OCH ₃	3420	3045	2975	1686	1600	1515 1461	C-O-C 1230
7a	Ph	H	----	3041	2985	1692	1615	1540 1500	----
7b	Ph	p-NO ₂	----	3046	2990	1695	1620	1545 1505	NO ₂ Asy./Sym. 1520,1340
7c	Ph	p-Br	----	3051	2995	1698	1625	1550 1510	C-Br 560
7d	Ph	o-OH	----	3036	2980	1688	1610	1535 1495	OH 3230
7e	Ph	2,4-OCH ₃	----	3031	2975	1683	1605	1535 1495	C-O-C 1241

وبنفس الطريقة تم تحضير قواعد شيف (8a-e) و (9a-e) عن طريق تفاعل مشتقات الكوينولين-2-اون (5a, 5b) مع

البنزالديهايد او معوضاته



المخطط 5: معادلة تحضير قواعد شيف (8a-e) & (9a-e)

تم تشخيص قواعد شيف (الايمنينات) (8a-e) و (9a-e) من خلال طيف الاشعة تحت الحمراء (I.R) الذي اظهر حزم امتصاص في المدى (3446-3481 cm⁻¹), (3312-3335 cm⁻¹) تعود لتردد مط اصرة (N-H) لمجموعة (NH₂)، حزم امتصاص في المدى (3048-3085 cm⁻¹) تعود لتردد مط اصرة (C-H) الاروماتية، حزم امتصاص في المدى (2975-2998 cm⁻¹) تعود لتردد مط اصرة (C-H) الاليفاتية، حزم امتصاص في المدى (1680-1697 cm⁻¹) تعود لتردد مط اصرة (C=O) (Amide)، حزم امتصاص في المدى (1608-1630 cm⁻¹) تعود لتردد مط اصرة (C=N)، حزم امتصاص في المدى (1490-1535 cm⁻¹) تعود لتردد مط اصرة (C=C) الاروماتية، حزم امتصاص في المدى (1462-1510 cm⁻¹) تعود لتردد مط اصرة (C≡C) الاروماتية، حزم امتصاص في المدى (1173-1192 cm⁻¹) تعود لتردد مط اصرة (C=S Thioamide) للمركبات (9a-e)، حزم امتصاص في المدى (3250-3255 cm⁻¹) تعود لتردد مط اصرة (O-H)، حزم امتصاص في المدى (Asymmetric 1530-1535 cm⁻¹) تعود لتردد المط غير المتناظر لأصرة (N≡O)، حزم امتصاص في المدى (Symmetric 1350-1355 cm⁻¹) تعود لتردد المط المتناظر لأصرة (N≡O)، حزم امتصاص في المدى (1250-1256 cm⁻¹)¹ تعود لتردد مط اصرة (C-O-C)، حزم امتصاص في المدى (565-570 cm⁻¹) تعود لتردد مط اصرة (C-Br) كما موضح في (الجدول 12).

الجدول 12: بيانات طيف الأشعة تحت الحمراء (I.R) لقواعد شيف (8a-e) & (9a-e)

Comp. No.	I.R ν cm ⁻¹ (KBr)									
	Y	R	N-H	C-H (Ar.)	C-H (Aliph.)	C=O	C=N	C=C C≡C (Ar.)	C=S	Other
8a	CONH ₂	H	3456 3321	3058	2985	1689	1617	1500 1473	----	----
8b	CONH ₂	p-NO ₂	3460 3325	3063	2990	1693	1623	1505 1478	----	NO ₂ Asy./Sym. 1530,1350
8c	CONH ₂	p-Br	3465 3330	3068	2995	1696	1628	1510 1483	----	C-Br 565
8d	CONH ₂	o-OH	3451 3316	3053	2980	1685	1612	1495 1467	----	OH 3250
8e	CONH ₂	2,4-OCH ₃	3446 3312	3048	2975	1680	1608	1490 1462	----	C-O-C 1250
9a	CSNH ₂	H	3469 3325	3075	2996	1687	1620	1525 1480	1183	----
9b	CSNH ₂	p-NO ₂	3474 3330	3080	2997	1692	1625	1530 1485	1187	NO ₂ Asy./Sym. 1535,1355
9c	CSNH ₂	p-Br	3481 3335	3085	2998	1697	1630	1535 1490	1192	C-Br 570
9d	CSNH ₂	o-OH	3456 3320	3070	2991	1685	1615	1520 1475	1178	OH 3255
9e	CSNH ₂	2,4-OCH ₃	3451 3315	3065	2986	1681	1610	1515 1470	1173	C-O-C 1256

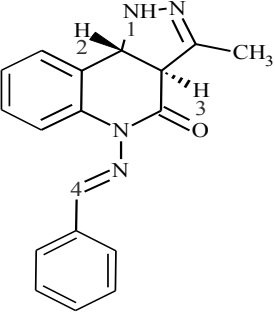
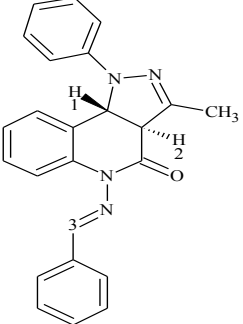
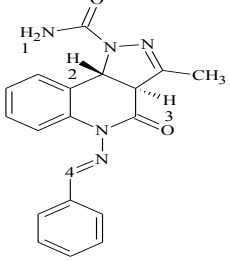
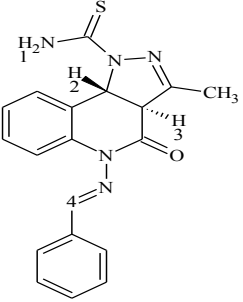
تم تشخيص بعض مركبات قواعد شيف (الايمنات) (6a,7a,8a,9a) باستخدام طيف الرنين النووي المغناطيسي (¹H-NMR) حيث لاحظنا ظهور الاشارات التالية:

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي (¹H-NMR) للمركب (6a) اشارة أحادية عند (8.25 ppm) تعود للبروتون (H4)، اشارة ثنائية في المدى (8.02-8.02 ppm) تعود للبروتون (H1)، اشارة متعددة في المدى (7.70-7.32 ppm) تعود لبروتونات الحلقات الاروماتية، اشارة ثلاثية في المدى (5.39-5.37 ppm) تعود لبروتون (H2)، اشارة ثنائية في المدى (4.36-4.35 ppm) تعود لبروتون (H3)، اشارة أحادية عند (2.12 ppm) تعود لبروتونات مجموعة (CH₃). واطهر طيف الرنين النووي المغناطيسي (¹H-NMR) للمركب (7a) اشارة أحادية عند (7.94 ppm) تعود للبروتون (H3)، اشارة متعددة في المدى (7.68-6.97 ppm) تعود لبروتونات الحلقات الاروماتية، اشارة ثنائية في المدى (5.31-5.30 ppm) تعود للبروتون (H1)، اشارة ثنائية في المدى (4.14-4.13 ppm) تعود لبروتون (H3)، اشارة أحادية عند (2.16 ppm) تعود لبروتونات مجموعة (CH₃) كما موضح في الجدول (13).

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي (¹H-NMR) للمركب (8a) اشارة أحادية عند (8.27 ppm) تعود للبروتون (H4)، اشارة متعددة في المدى (7.70-7.20 ppm) تعود لبروتونات الحلقات الاروماتية، اشارة احادية عند (6.15 ppm) تعود للبروتون (H1) لمجموعة (NH₂)، اشارة ثنائية في المدى (5.52-5.51 ppm) تعود لبروتون (H2)، اشارة ثنائية في المدى (3.79-3.78 ppm) تعود لبروتون (H3)، اشارة أحادية عند (2.09 ppm) تعود لبروتونات مجموعة (CH₃). واطهر طيف الرنين النووي المغناطيسي (¹H-NMR) للمركب (9a) اشارة أحادية عند (8.25 ppm) تعود للبروتون (H4)، اشارة متعددة في المدى (7.70-7.19 ppm) تعود لبروتونات الحلقات الاروماتية، اشارة احادية عند (7.51 ppm) تعود للبروتون (H1) لمجموعة

(NH₂)، اشارة ثنائية في المدى (5.80-5.80 ppm) تعود لبروتون (H2)، اشارة ثنائية في المدى (3.95-3.94 ppm) تعود لبروتون (H3)، اشارة أحادية عند (2.10 ppm) تعود لبروتونات مجموعة (CH₃) كما موضح في (الجدول 13).

الجدول 13: بيانات طيف الرنين النووي المغناطيسي (¹H-NMR)

Comp. No.	Structure	¹ H-NMR, DMSO-d ₆ , (ppm)
6a		2.12 (s, 3 H, CH ₃) 4.36 (d, 1 H, H3) 5.38 (t, 1 H, H2) 7.32-7.70 (m, 9 H, Ar-H) 8.02 (d, 1 H, H1) 8.25 (s, 1 H, H4)
7a		2.16 (s, 3 H, CH ₃) 4.14 (d, 1 H, H2) 5.30 (d, 1 H, H1) 6.97-7.68 (m, 14 H, Ar-H) 7.94 (s, 1 H, H3)
8a		2.09 (s, 3 H, CH ₃) 3.79 (d, 1 H, H3) 5.51 (d, 1 H, H2) 6.15 (s, 2 H, H1) 7.20-7.70 (m, 9 H, Ar-H) 8.27 (s, 1 H, H4)
9a		2.10 (s, 3 H, CH ₃) 3.95 (d, 1 H, H3) 5.80 (d, 1 H, H2) 7.51 (s, 2 H, H1) 7.19-7.70 (m, 9 H, Ar-H) 8.25 (s, 1 H, H4)

المصادر

- Abdou, M.M. (2014). 3-Acetyl-4-hydroxy coumarin: synthesis, reactions and applications. *Arab. J. Chem.*, **10**, S3664-S3675.
- Ahmed, B.A.; Mohammed, S.J.; Khalil, B.T. (2014). Synthesis, Characterization and Antimicrobial Evaluation of some Schiff Bases Derived from Symmetrical 4-amino-1, 2, 4-triazole. *Raf. J. Sci.*, **25**(1E), 62-68.

- Al-Bayati, R.I.; Radi, M.F. (2010). Synthesis of novel 2-quinolone derivatives. *Afr. J. Pure Appl. Chem.*, **4**(10), 228-232.
- Borges, F.; Roleira, F.; Milhzes, N.; Santana, L.; Uriarte, E., (2005). Simple coumarins and analogues in medicinal chemistry: Occurrence, synthesis and biological activity. *Curr. Med. Chem.*, **12**, 887-916.
- Castelino, P.A.; Dasappa, J.P.; Bhat, K.G.; Joshi, S.A.; Jalalpure, S. (2016). Some novel Schiff bases of [1, 2, 4] triazole bearing haloarene moiety—synthesis and evaluation of antituberculosis properties and neutrophil function test. *Med. Chem. Res.*, **25**(1), 83-93.
- Da Silva, C. M.; da Silva, D. L.; Modolo, L.V.; Alves, R.B.; de Resende, M.A.; Martins, C.V.; de Fátima, Â. (2011). Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *J. Adv. Res.*, **2**(1), 1-8.
- Desai, P.R.; Desai, S.D. (2014). Studies on synthesis of biologically active pyrazoline derivatives. *Int. J. Chem.*, **4**, 81-88.
- Hamed, A.A.; Abdelhamid, I.A.; Saad, G.R.; Elkady, N.A.; Elsabee, M.Z. (2020). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a novel chitosan Schiff bases based on heterocyclic moieties. *Int. J. Biol. Macromol.*, **153**, 492-501
- Hassan, A.S.; Awad, H.M.; Magd-El-Din, A.A.; Hafez, T.S. (2018). Synthesis and in vitro antitumor evaluation of novel Schiff bases. *Med. Chem. Res.*, **27**(3), 915-927.
- Kumar, A.; Rout, S.; Sahoo, D.K.; Kumar, B.V.V.R. (2013). Synthesis and biological evaluation of new 4-bromo-3, 5-diaryl-1-phenyl-2-pyrazoline derivatives as antioxidant and anti-inflammatory agents. *Int. J. Res. Dev. Pharm. L. Sci*, **2**(2), 349-354.
- Mathew, B.; Suresh, J.; Anbazhagan, S. (2014). Synthesis, preclinical evaluation and antidepressant activity of 5-substituted phenyl-3-(thiophen-2-yl)-4, 5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamides. *EXCLI J.*, **13**, 437.
- Raghav, N.; Singh, M. (2014). SAR studies of differently functionalized chalcones based hydrazones and their cyclized derivatives as inhibitors of mammalian cathepsin B and cathepsin H. *Bioorg. Med. Chem.*, **22**(15), 4233-4245.
- Ramajayam, R.; Tan, K.P.; Liu, H.G.; Liang, P.H. (2010). Synthesis and evaluation of pyrazolone compounds as SARS-coronavirus 3C-like protease inhibitors. *Bioorg. Med. Chem.*, **18**(22), 7849-7854.
- Rohini, K.; Srikumar, P.S. (2014). Therapeutic role of coumarins and coumarin-related compounds. *J. Thermodyn. Catal.*, **5**(2), 1-3.
- Rudrapal, M.; De, B.; Devanna, N. (2012). Synthesis and Antimicrobial Activity of Some Novel Schiff's Bases of 4-Methyl-2-Thiazolamine. *Anti-Infective Agents*, **10**(1), 72-74.
- Saied, S.M.; Roof, M.Y. (2019). Synthesis and Biological Activity of some New Nitrogenous Heterocyclic Compounds Derived from Azachalcone. *Raf. Jour. Sci.*, **28**(2E: Chem.), 37-46.
- Schiff, H. (1864). The syntheses and characterization of Schiff base. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **131**, 118.
- Thakur, A.; Singla, R.; Jaitak, V. (2015). Coumarins as anticancer agents: A review on synthetic strategies, mechanism of action and SAR studies. *Eur. J. Med. Chem.*, **101**, 476-495.
- Venugopala, K.N.; Rashmi, V.; Odhav, B. (2013). Review on natural coumarin lead compounds for their pharmacological activity. *BioMed Res. Int.*, **2013**.
- Wade. L. G., (2013). "Organic Chemistry". 8th ed., New York, London, Inc., 848 p.
-

Synthesis and Study some new Schiff Bases Derived from Pyrazolo-Coumarin

Ahmed G. Abdulsalam

Adnan O. Omer

Department of Chemistry/ College of Science/ University of Mosul

ABSTRACT

The research included the preparation and spectroscopic study of some of Schiff's bases derived from pyrazolo-coumarin by using 3-acetylcoumarin (**1**) as a starting material, which was prepared by condensing a Knoevenagel of the salicylaldehyde derivative with an aceto-methyl acetate compound and using pyridine as a catalyst. (**3-Methyl 1-Substituted Pyrazolo[4,5-c] Coumarin**) (**2a, 2b, 3a, 3b**) were synthesized through the reaction of compound (**1**) with aqueous hydrazine in a basic medium. When the (**2a, 2b, 3a, 3b**) compounds reacted with an increase of aqueous hydrazine using pyridine as the base medium the (**3-Methyl 1-Substituted Pyrazolo[4,5-c]1-Amino Quinoline-2-one**) was prepared (**4a, 4b, 5a, 5b**) by replacing the oxygen atom with a nitrogen atom to create the pyridine ring, In this paper, some Schiff bases are also prepared by reacting (**4a, 4b, 5a, 5b**) compounds that contain free amino groups with Benzaldehyde or its derivatives to give Schiff base (**Substituted Benzylidene (3-Methyl 1-Hydro/ Phenyl/ Amido/ Thiamido Pyrazolo[4,5-c]1-Amino Quinoline-2-one**) (**6a-e**) - (**9a-e**). The compounds prepared in the research were diagnosed and investigated using physical and spectroscopic methods using the infrared (I.R) spectrum as well as the proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) spectrum.

Keywords: 3-Acetyl coumarin, Pyrazoline, Quinoline-2-one, Schiff Base.