

تكاثف بعض أمينو الآزولات مع الجليوكسال

الدكتور شهيد مصطفى*

حاتم مغماس **

تاريخ الإيداع 19 / 1 / 2009. قُبل للنشر في 29 / 6 / 2009

□ الملخص □

تتفاعل أمينوآزولات (3،1) مع المحلول المائي للجليوكسال وفق آليات مختلفة معطية مركبات مختلفة أيضاً، وذلك تبعاً لطبيعة أمينوآزول والمذيب ولـ pH الوسط. فمثلاً يتفاعل 5-ميتيل 3-أمينو ايزوكسازول مع المحلول المائي للجليوكسال ضمن الكحول الإيزوبروبيلي معطياً 2،1-N (ثنائي 5-ميتيل 3- إيزوكسازوليل) ثنائي أمينوإيتان ديول في حين يعطي 2،1-N (رباعي 5-ميتيل 3- إيزوكسازوليل) رباعي أمينو إيتان ضمن الأسيتونتريل وبوجود حمض الفورميك. تؤدي تفاعلات 2- أمينوتيازول و 2- أمينو 4- ميتيل تيازول و 2- أمينوزوتيازول مع المحلول المائي للجليوكسال بوجود حمض الفورميك وضمن الأسيتونتريل إلى تشكل مشتقات 3،4،8،9- رباعي هيدروكسي 7،10- ثنائي (2- تيازوليل) 2،5- ثنائي أوكسا- 7،10- ثنائي آزا ثنائي حلقي [4،4،0] ديكان. نعرض فيما يأتي نتائج هذا البحث الذي يندرج ضمن بحث أوسع حول تكاثف الفورم ألدهيد والجليوكسال مع أمينوآزولات (3،1).

الكلمات المفتاحية: 5- ميتيل 3- أمينوايزوكسازول- الجليوكسال- 2- أمينوتيازولات.

* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** طالب دراسات عليا (دكتوراه) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Condensation of Glyoxal With Some Aminoazoles

Dr. Chahid Moustapha *
Hatem Mghames **

(Received 19 / 1 / 2009. Accepted 29/6/2009)

□ ABSTRACT □

Aminoazoles (1,3) react with aqueous glyoxal to give a variety of compounds through different ways. The reaction mechanisms depend on reacted azole and solvent and (pH) reaction.

5- methyl-3- amino isoxazole was reacted with aqueous glyoxal in i-propanol to give 1,2- N- bis 5- methyl-3- isoxazolyl diamino ethanediols but it gives 1,2- N- tetra 5- methyl -3 isoxazolyl tetra amino ethane in (Acetonitrile+Formic acid) at ambient temperature.

On the other hand, 2-aminothiazole, 2-amino 4-methyl thiazole and 2-aminobenzothiazole were reacted with aqueous glyoxal in (Acetonitril +formic acid) to yield 3,4,8,9- tetrahydroxy 7,10-di(2-thiazolyl) 2,5-dioxa-7,10- diaza bicycle[4,4,0] decane derivatives.

In this report we present the results of this research which belong to a wide range of condensation of aminoazoles 1,3 with formaldehyde and glyoxal.

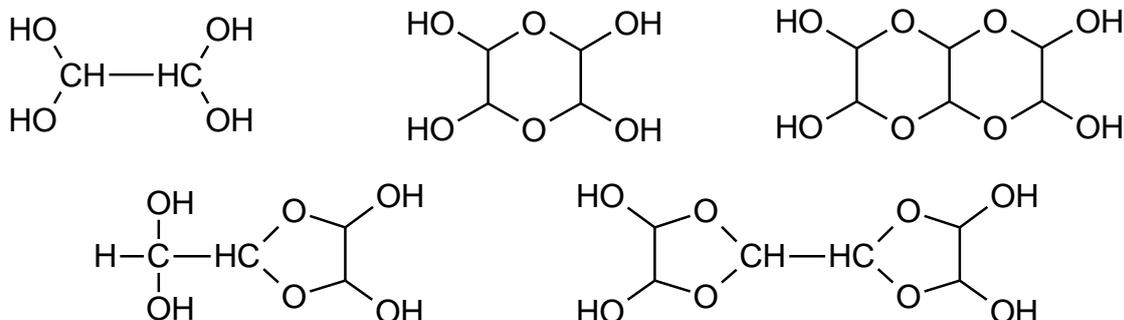
Keywords: 5-methyl-3-aminoisoxazole, 2-aminothiazoles, glyoxal.

* Professor , Department of Chemistry, Faculty of science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

** Postgraduate Student, Department of Chemistry, Faculty of science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

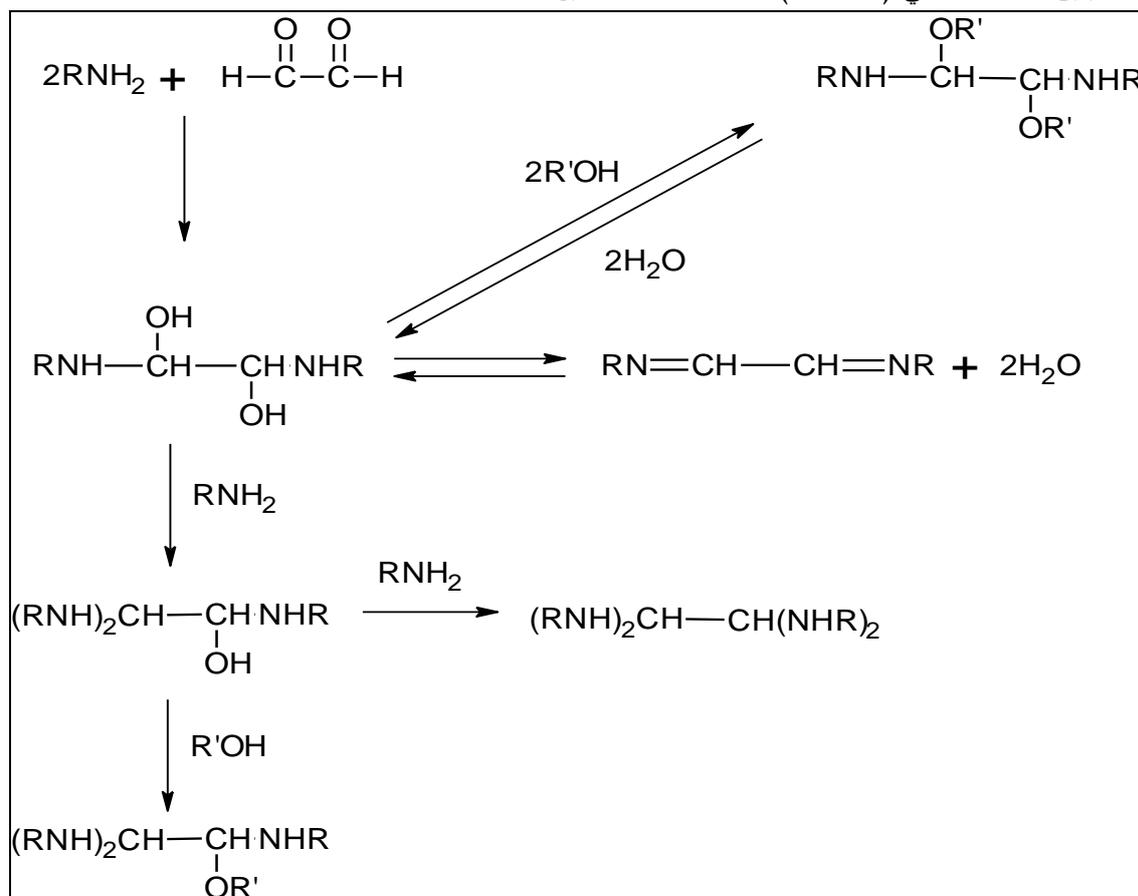
مقدمة:

يعد الجليوكسال أبسط الأدهيدات ثنائية الوظيفة الأدهيدية يكون بحالة غازية في درجة الحرارة العادية، لذا يستخدم بشكل واسع على شكل محلول مائي بتركيز 40%. يوجد الجليوكسال في المحلول المائي على شكل بنيات عديدة أهمها [1].



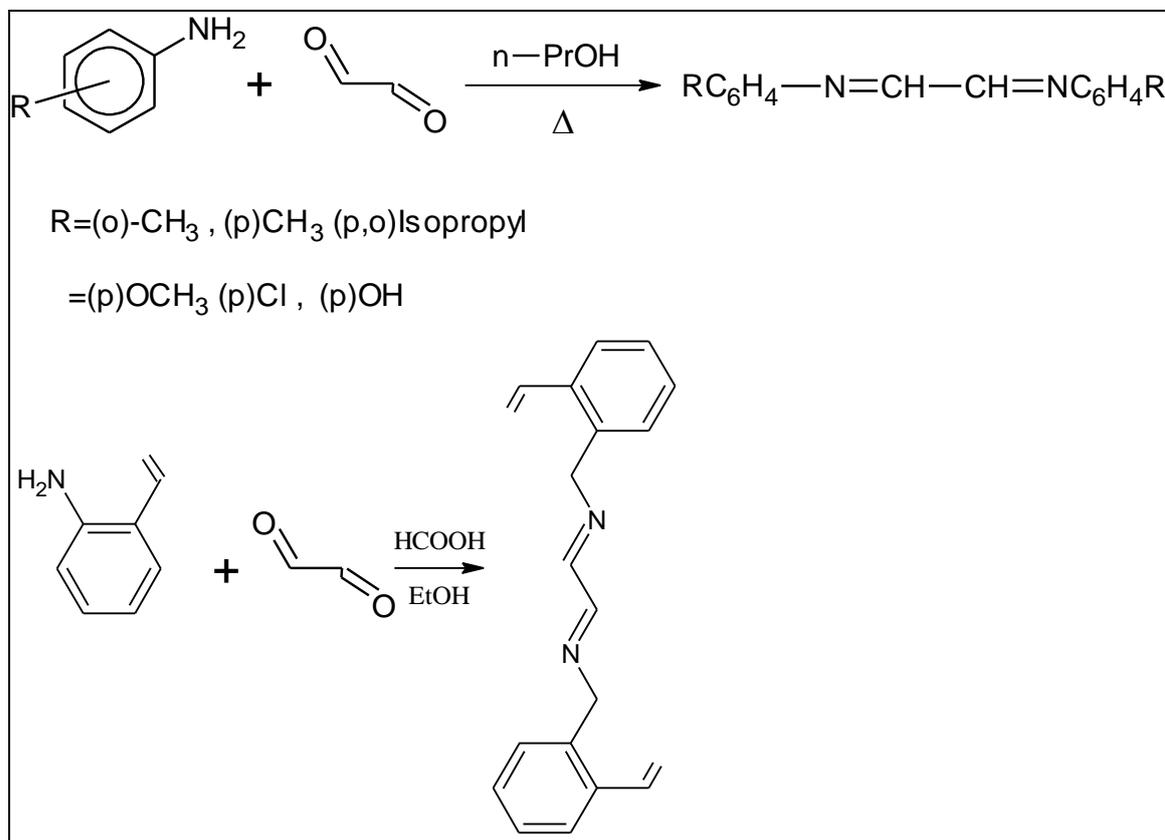
يتفاعل الجليوكسال مع الأمينات الأولية والثانوية الأليفاتية والعطرية ضمن شروط تجريبية مختلفة معطياً مركبات مختلفة تبعاً لطبيعة المواد المتفاعلة وتركيزها والمذيب المستخدم ودرجة حرارة التفاعل.

يبين المخطط الآتي (مخطط 1) أبسط تفاعلات الجليوكسال [2].

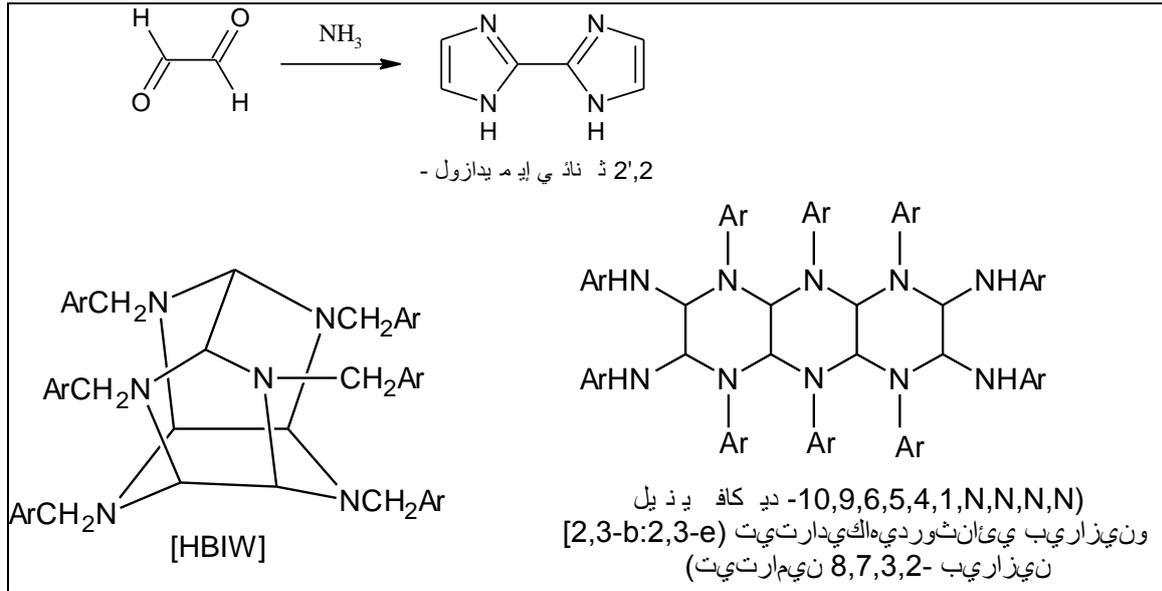


المخطط 1 : أبسط تفاعلات الجليوكسال

إذا كان المذيب المستخدم في التفاعل (EtOH أو MeOH) يتم الحصول على مزيج من المركبات السابقة، أما في حالة استخدام مذيبات أخرى مثل iProp و CH₃CN فيتم الحصول على المركبات المبينة فيما بعد. بينت الدراسات المنشورة في المراجع [5-2] أن تكاثف مشتقات الأنيلين مع الجليوكسال ضمن شروط تجريبية محددة يؤدي إلى تشكل مشتقات الديازيديين (ثنائي الإيمين-1، 2):

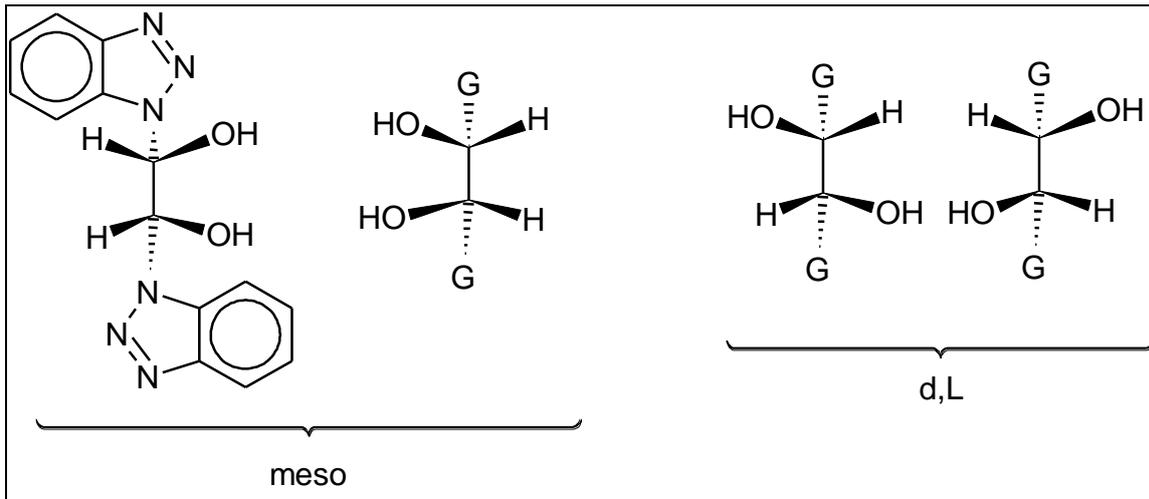


كما يمكن أن يشكل (N, N, N, N-رباعي التبادل) للإيتان [6]. يؤدي تكاثف الجليوكسال مع النشادر أو الأمينات الأولية إلى تشكل مركبات متعددة الحلقات متعددة ذرات الأزوت (Polyazapolycyclics)، فمثلاً مع النشادر يتم الحصول على 2، 2'-ثنائي إيميدازول [7]، ومع البنزول أمين يتم الحصول على هكسابنزول هكسا آزا أيزو ورتزيتان (HBIW) الذي يعد المادة الأولية لتصنيع المادة المتفجرة (CL20) [8-11].

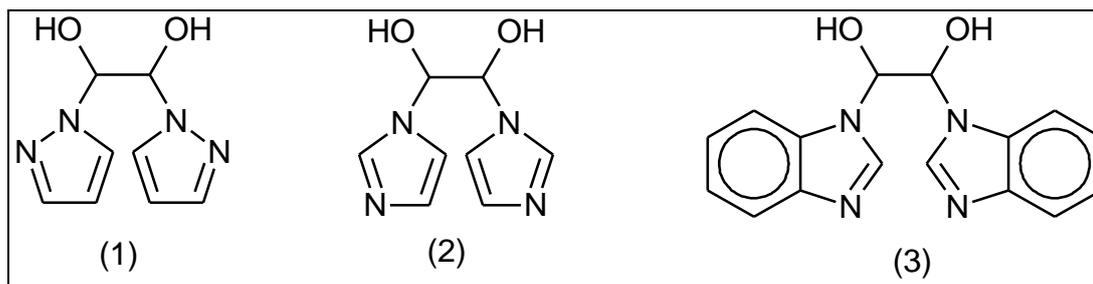


تتمتع أمينوألزولات خاصة عطرية إضافة إلى غنى حلقاتها بالإلكترونات واستخدامات مشتقاتها كمضادات للبكتريا والفطور وكمبيدات للأعشاب ومضادات حيوية ومضادات أكسدة... [12 - 18].
لذا نعرض في هذه المقالة نتائج بحثنا المتعلق بتكاثف بعض أمينوألزولات (3-أمينو 5-ميتيل إيزوكسازول، 2- أمينوتيازول، 2-أمينو 4-ميتيل تيازول و 2-أمينوبنزوتيازول) مع الجليوكسال.
إن الإضافة العكوسة للألزولات التي لا تحتوي متبادلات على ذرة الأزوت إلى المركبات الكربونيلية معروفة منذ فترة طويلة أما الناتج الذي يمكن عزله فيوافق الإيزومير الأكثر ثباتاً. يتعلق ثبات الإيزومير بقلوية الأزول وبالفعالية الكيميائية للمركب الكربونيلي.

بين Katritzky et al. أن تفاعل بنزوتريازول مع الجليوكسال يؤدي إلى ناتج إضافة يتمتع ببنيات إيزوميرية (dl و meso) [19-20].



يتفاعل البيرازول والإيميدازول وبنزوالإيميدازول مع الجليوكسال بنسبة (1:2) ضمن محلول مائي لحمض الخل أو ضمن مزيج من حمض الخل وحمض الكبريت لإعطاء الديولات الآتية [21].



يترسب المركب (1) مباشرةً ضمن وسط التفاعل بسبب تشكل رابطة هيدروجينية مع ذرة الأزوت الثانية تماماً كما هي الحال بالنسبة لنواتج تفاعل بنزوتريازول مع الجليوكسال.

أهمية البحث وأهدافه:

تتمتع مشتقات الأزولات بتأثيرات فيزيولوجية مهمة لذا تستخدم على نطاق واسع في تصنيع المركبات الدوائية (مضادات للبكتريا والفطور، مضادات حيوية، ومبيدات حشرية وعشبية).
يهدف هذا البحث الى تصنيع مشتقات جديدة للأزولات قد يكون لها بعض التأثيرات الفيزيولوجية.

طرائق البحث ومواده:

يعتمد هذا البحث على اصطناع مواد كيميائية جديدة ثم عزلها وتنقيتها والتأكد من بنيتها الكيميائية اعتماداً على التحاليل الطيفية $^1\text{HNMR}$ ، IR، والتحليل العنصري.

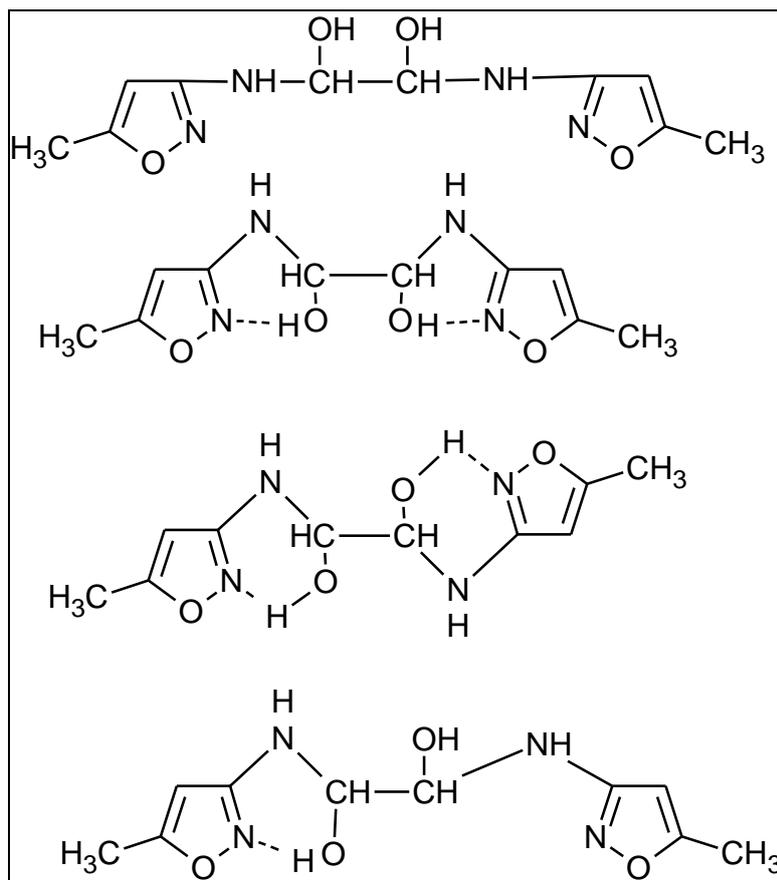
المواد المستخدمة:

5- ميتيل 3- أمينوايزوكسازول (Merck)، 2- أمينوتيازول (Sigma)، 2- أمينو-4- ميتيل تيازول (Aldrich)، و 2- أمينوبنزوتيازول (Aldrich) وجليوكسال محلول مائي 40% (Riedel-de Haëm). علماً أن المواد السابقة متوفرة تجارياً وقد استخدمت من دون تنقية.

النتائج والمناقشة:

آ- تكاثف 3- أمينو 5- ميتيل إيزوكسازول مع الجليوكسال:

يقود تفاعل 2- أمينو 5- ميتيل إيزوكسازول مع الجليوكسال بنسبة (1:2) ضمن الكحول الإيزوبروبيلي وعند الدرجة $0-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى تشكل 1، 2- N (ثنائي 5- ميتيل إيزوكسازوليل) ثنائي أمينو ايتان ديول -1، 2 [الناتج (4)] وبمردود يصل إلى 71%. إن إيزوميرات هذا الناتج لا يمكن فصلها، حيث نلاحظ تشكل روابط هيدروجينية داخلية في بنية هذا المركب.



يبين الشكل السابق الناتج (4) وايزوميراته الفراغية حيث تتشكل الروابط الهيدروجينية في الإيزوميرات الفراغية

حلقات سداسية وهذا مايساعد على ثبات هذا الناتج.

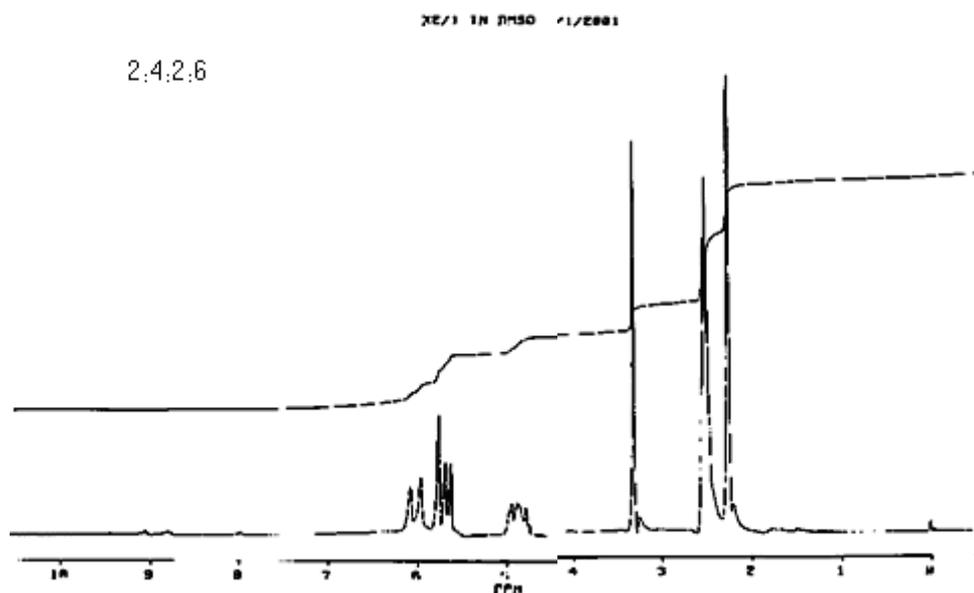
يبين طيف الطنين المغناطيسي النووي للبروتون ($^1\text{H NMR}$) الشكل (1) للناتج (4) أن بروتونات (OH) تظهر

على شكل ثنائية عند $\delta = 5,4 - 5,6\text{ppm} (J = 5,6\text{Hz})$ أما بروتونات (NH) فتظهر أيضاً على شكل ثنائية عند

$\delta = 5,8 - 6,1\text{ppm} (J = 5,6\text{Hz})$. تختفي البروتونات السابقة عند إضافة D_2O . يلاحظ ظهور البروتونات (CH)

على شكل قمة متعددة (m) ضمن المجال $\delta = 4,6 - 5\text{ppm}$ تتحول إلى قمة أحادية (S) عند

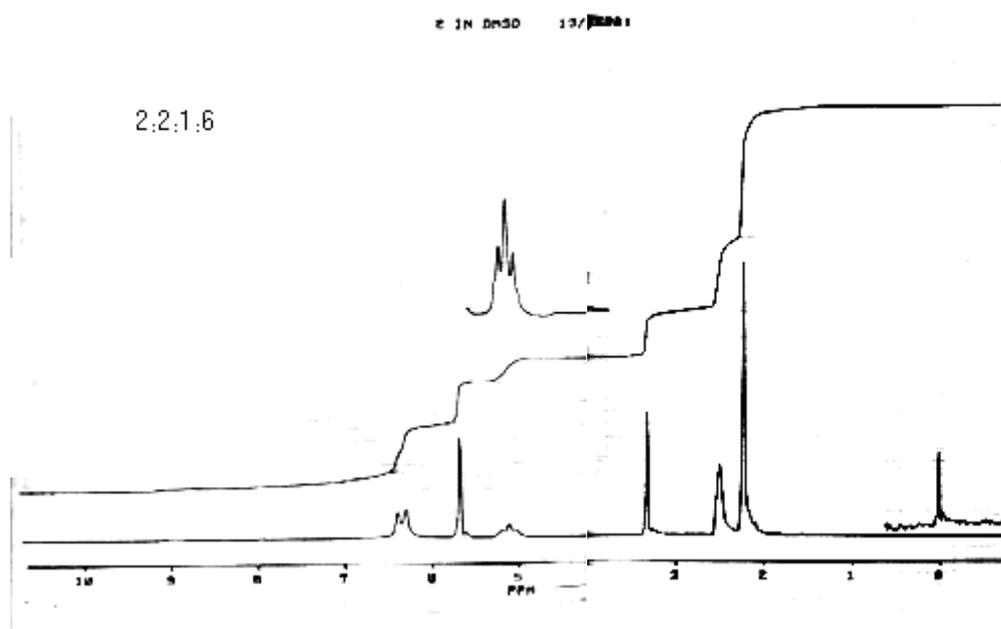
$\delta = 4,6 - 5\text{ppm}$ بعد إضافة D_2O .



الشكل (1): طيف الطنين المغناطيسي النووي للبروتون ($^1\text{H NMR}$) للنتاج (4) ضمن ثنائي ميثيل سيلفوكسيد (DMSO)

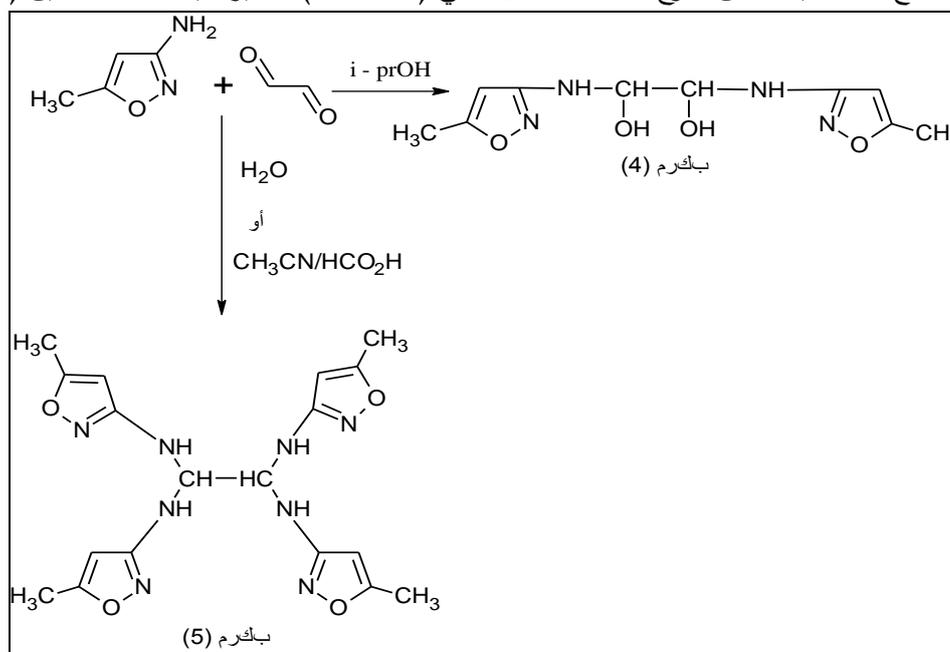
يؤدي إستبدال الأستونتريل بالكحول الإيزوبروبيلي في التجربة السابقة إلى ترسب النتاج (4) وبمردود 60%. كما تؤدي معالجة الرشاحة بالإيتانول المطلق إلى ترسب N-2,2,1,1 (رباعي 5-ميثيل 3-إيزوكسازوليل) رباعي أمينو الإيتان (النتاج 5) بمردود 10% ودرجة انصهار ضمن المجال $168-170\text{ }^\circ\text{C}$.

يبين طيف الطنين المغناطيسي النووي للبروتون ($^1\text{H NMR}$) الشكل (2) غياب بروتونات (OH) وظهور بروتونات (NH) عند $\delta = 6,2 - 6,3\text{ppm}$. أما بروتونات (CH) فتلاحظ على شكل ثلاثية عند $\delta = 5-5,19\text{ppm}$.



الشكل (2) طيف الطنين المغناطيسي النووي للبروتون ($^1\text{H NMR}$) للنواتج (5) ضمن ثنائي ميثيل سيلفوكسيد (DMSO)

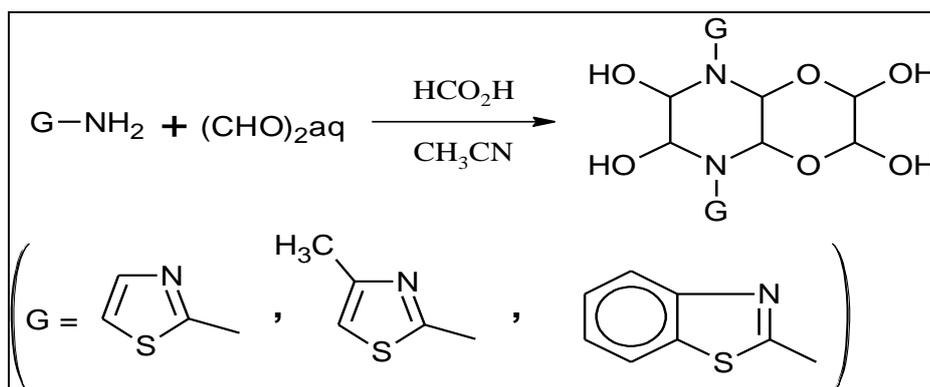
تؤدي إضافة حمض الفورميك إلى المزيج المتفاعل السابق ضمن الأسيتونتريل إلى الحصول على الناتج نفسه (5) بمردود عالٍ. كذلك يؤدي استبدال الماء بالمذيبات السابقة إلى تشكل الناتج (5) وبمردود يصل إلى 83,6%. استناداً إلى النتائج السابقة يمكننا أن نقترح مخطط التفاعل الآتي (المخطط 2) لتفسير آلية تشكل الناتجين (4، 5).



ب- تكايف 2- أمينو التيازولات مع الجليوكسال:

تتفاعل 2- أمينوالتيازولات مع المحلول المائي للجليوكسال ضمن الأستونتريل كمذيب بوجود حمض الفورميك وعند درجة حرارة المخبر بطريقة مختلفة عما لاحظناه عند تفاعل 5-ميثيل 3- أمينوالإيزوكسازول، حيث يعطي 2- أمينوتيازول راسباً أيضاً بمرود 85% و 4-ميثيل 2- أمينوتيازول راسباً بمرود 63% أما 2-أمينو بنزوتيازول فيعطي راسباً بمرود 74%.

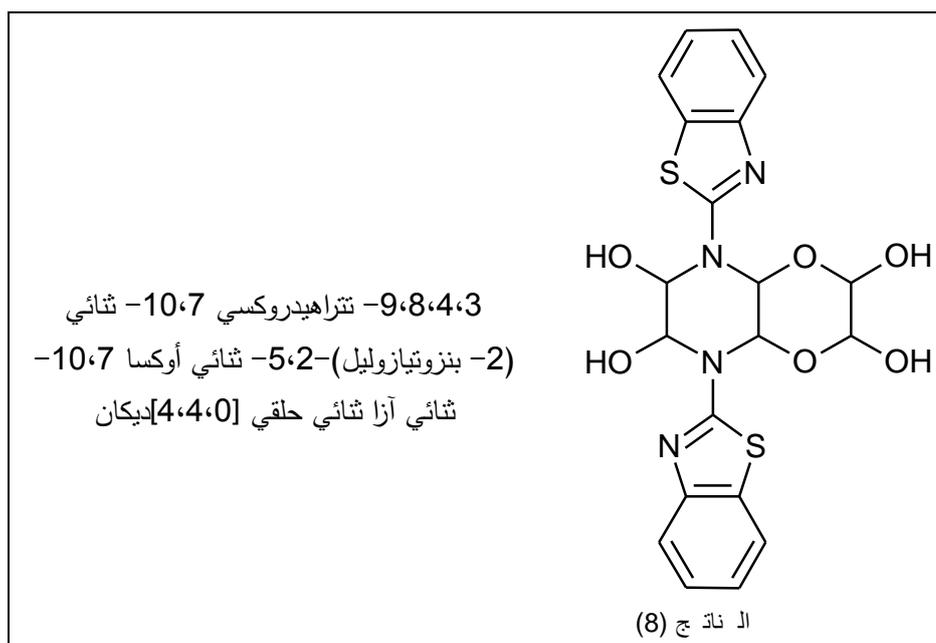
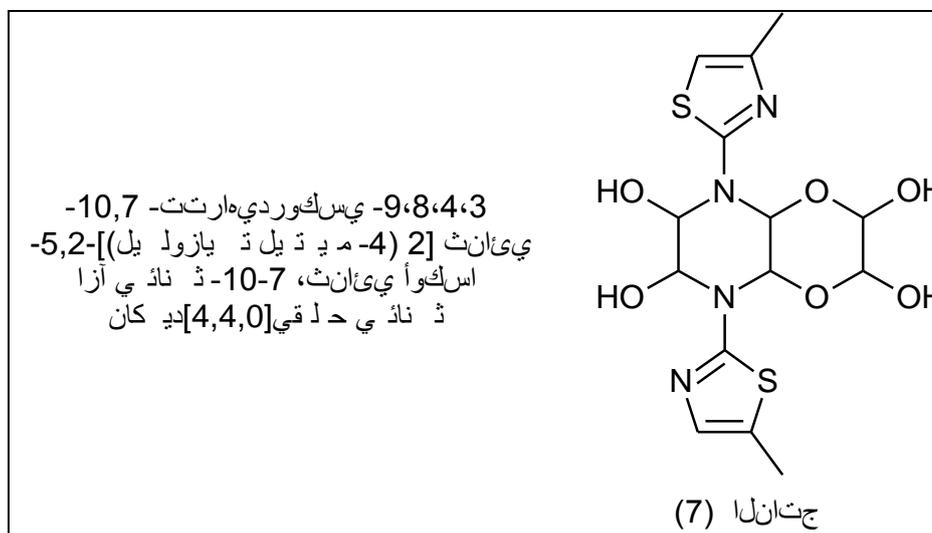
توافق البنية الكيميائية لهذه النواتج بنية 9،8،4،3- تتراهيدروكسي 10،7- ثنائي (2- تيازوليل) 5،2- ثنائي أوكسا 10،7- ثنائي آزا ثنائي حلقي [4،4،0] ديكان.

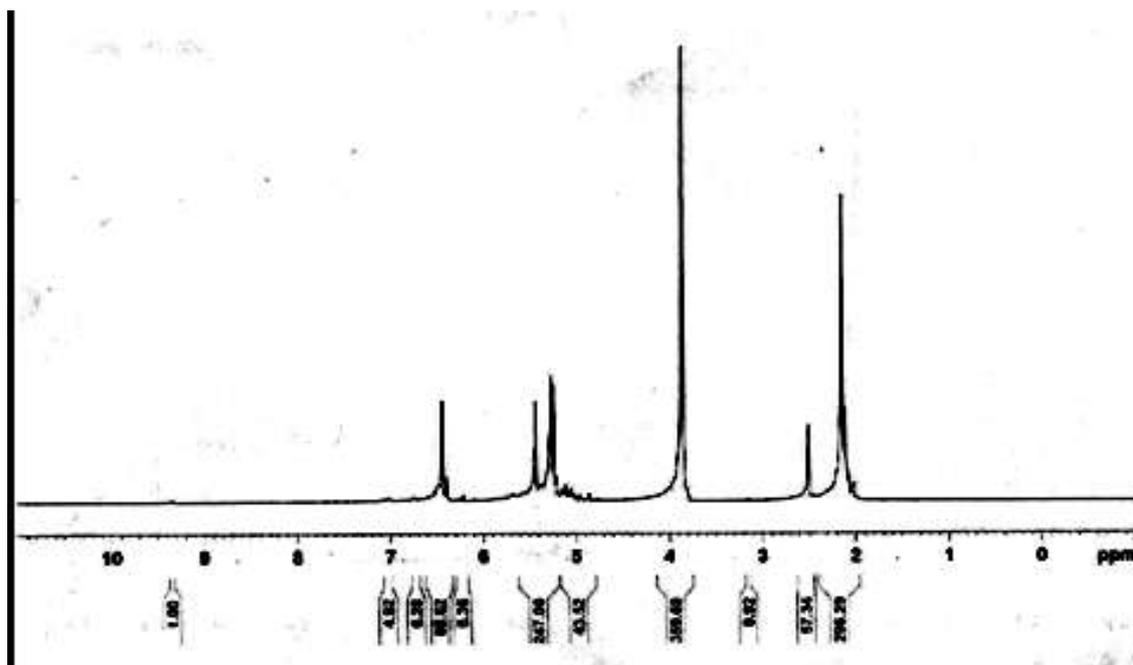
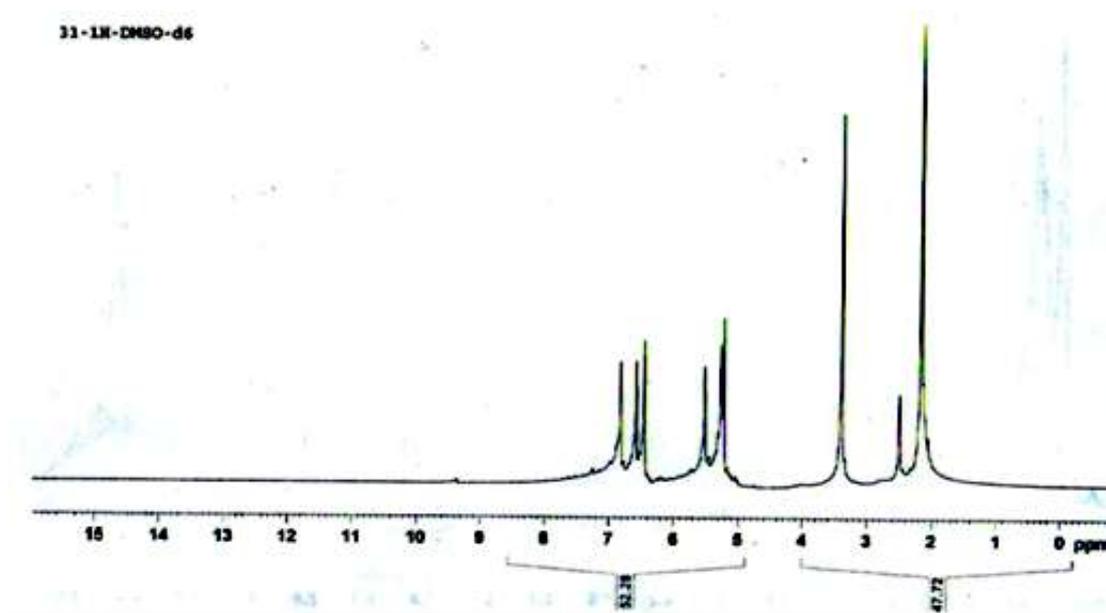


تم التأكد من هذه البنية باستخدام التحليل العنصري ومطيافية IR حيث لوحظ ظهور عصابة امتصاص شديدة عند 3427 cm^{-1} عائدة للمجموعة OH مع غياب للعصابة الموافقة لـ NH.

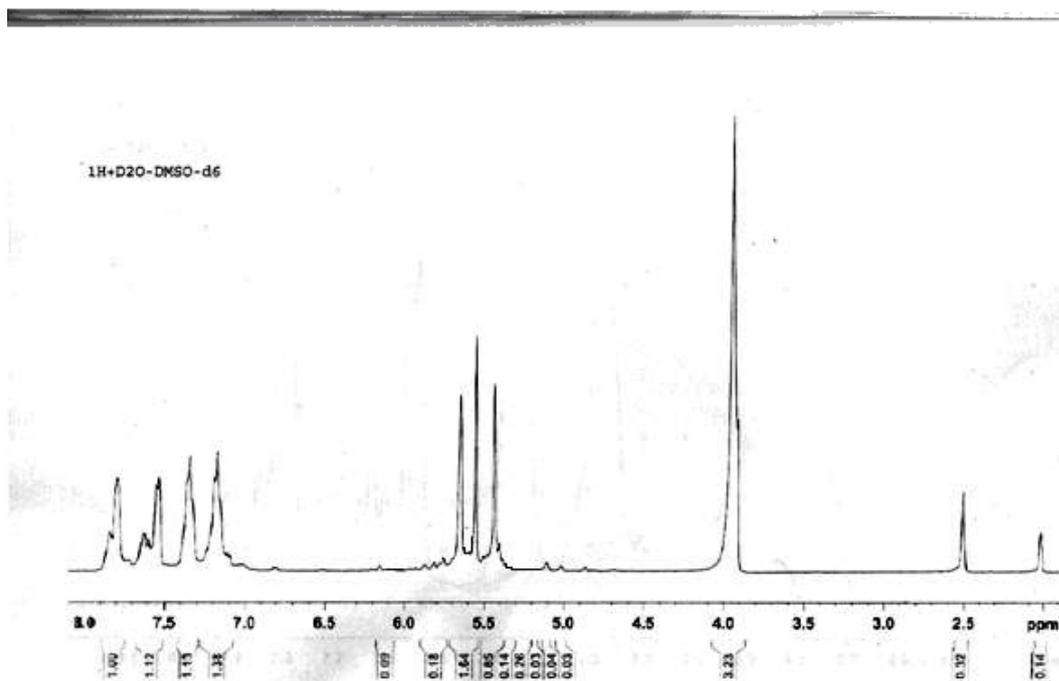
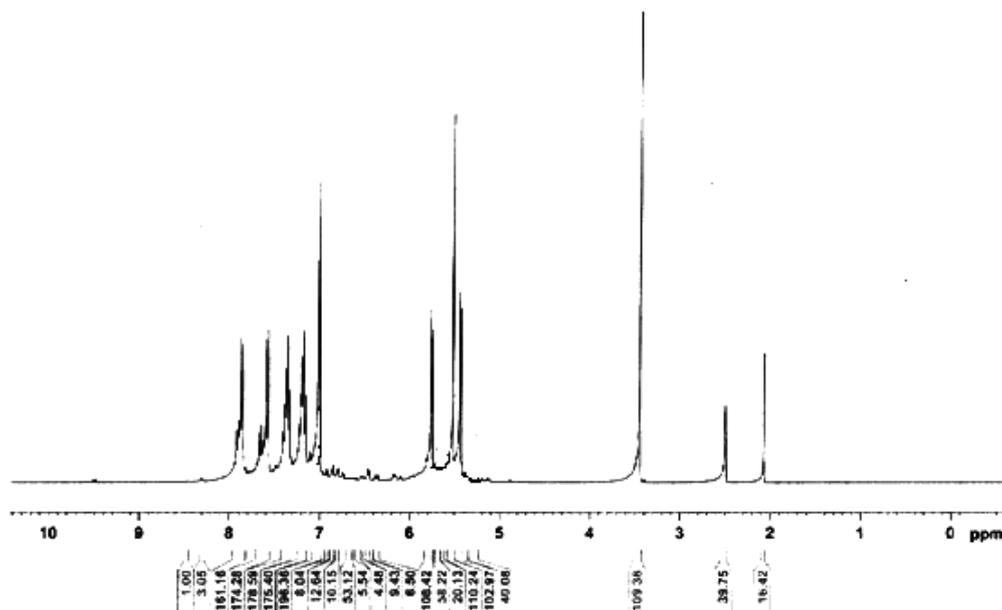
يضم طيف $^1\text{H NMR}$ لنواتج تفاعل 2-أمينوتيازول رباعية من النمط AB عند $\delta = 5,29, 6,84 \text{ ppm} (J = 4,9 \text{ Hz})$ و $\delta = 5,53, 6,63 \text{ ppm} (J = 4,7 \text{ Hz})$ توافق المجموعات (CH-OH) المختلفة وفقاً للمحيط الكيميائي وأحادية حادة عند $\delta = 5,30 \text{ ppm}$ ، تؤدي إضافة D_2O إلى العينة لاختفاء القمم الموافقة لـ OH وظهور ثنائيتين عند $5,29$ و $5,51 \text{ ppm}$ عائدتين للبروتونات (CH) المجاورة لمجموعات الهيدروكسيل. يلاحظ أن القيم السابقة تتزاح في طيف مشتق بنزوتيازول حيث تظهر القمم الموافقة لمجموعات OH على شكل ثنائيات عند $\delta = 5,68 \text{ ppm}$ و $\delta = 6,66 \text{ ppm}$ أما القيم الموافقة للبروتونات المجاورة لمجموعات (OH) فتظهر عند $5,42$ و $5,76 \text{ ppm}$ على شكل ثنائيات في حين تظهر بروتونات الجسر الرابط بين الحلقتين على شكل قمة أحادية عند $\delta = 5,53 \text{ ppm}$.

يبين الشكل (3) طيف الطنين المغناطيسي النووي للبروتون $^1\text{HNMR}$ العائد للنواتج (7) والشكل (4) الطيف العائد للنواتج (8).





الشكل (3): طيف الطنين المغناطيسي النووي للبروتون ($^1\text{H-NMR}$) للنتائج (7) ضمن الـ (DMSO-d6) (العلوي) وضمن الـ (DMSO-d6-D2O) (السفلي)



الشكل (4): طيف الطنين المغناطيسي النووي للبروتون ($^1\text{H-NMR}$) للنواتج (8) ضمن الـ DMSO-d_6 (العلوي) وضمن الـ $\text{DMSO-d}_6\text{-D}_2\text{O}$ (السفلي)

يلاحظ أن طيف هذا المركب يشبه إلى حد كبير طيفاً ناتجاً تكاثف 2- أمينوتيازول مع الجليوكسال.

الأجهزة المستخدمة:

تم تسجيل درجات الانصهار على جهاز Thermometer 9000 ، أما أطياف IR فقد سجلت على جهاز JASCO - FT - IR Model 460 Plus وأطياف $^1\text{H-NMR}$ سجلت باستخدام جهاز

العنصري باستخدام جهاز Euro EA Elemental Analyser و 1H Bruker Spectrospin 80 MHz و 1H Bruker Spectrospin 400 MHz وتم إجراء التحليل

العمل المخبري:

1- اصطناع الناتج (4) 1، 2-N (ثنائي 5-ميتيل 3-إيزوكسازوليل) ثنائي أمينوايتان ديول. يضاف 2,45g (0,025 mol) من 3-أمينو-5-ميتيل إيزوكسازول في 50 مل من مذيب كحول إيزوبروبيلي، ثم يضاف 1,8 g من الجليوكسال (40% محلول مائي، 0,0125 مول) إلى المزيج السابق، ويحرك لمدة 5 ساعات عند الدرجة °C 0-5 يرشح الراسب الناتج، ويغسل بالكحول الإيزوبروبيلي البارد بكمية كافية، وقد حصلنا على مردود 71% درجة الانصهار mp= 129 -129,7 °C

IR (KBr) vcm^{-1} : 3341,2 (vOH), 3223,9 (vNH), 1632,5 (vC=N), 1555,3 (vC=C), 1524,6 (vNH), 1399,5, 1300,8, 1246, 1165,6, 1086,7 (vC-OH), 907 (vN-O).

$^1\text{HNMR}$ (DMSO-d₆) δppm : 2,2(S, 2CH₃), 4,6-5(m, 2CH, J₁ = 8Hz, J₂ = 5,6 Hz), 5,4-5,6(d, 2OH, J = 5,6Hz), 5,7(S, 2H Cycloaromat), 5,8-6,1(d, 2NH, J = 5,6Hz)

$^1\text{HNMR}$ (DMSO+D₂O): 2,2(S, 2CH₃), 4,9(S, 2CH), 5,8(S, 2H Cycloaromat)

التحليل العنصري للعينة:

عملياً: C(47,1%) H(5,6%) N(21,98%) O(25,32%)

نظرياً: C(47,24%) H(5,53%) N(22,04%) O(25,17%)

وهذا يوافق الصيغة المجملة الآتية: C₁₀H₁₄N₄O₄

2- اصطناع الناتج (5)

يضاف 2,45g (0,025 mol) من 3-أمينو-5-ميتيل إيزوكسازول في 30 مل من مذيب أسيتونتريل، ثم يضاف 1,8 g من الجليوكسال (40% محلول مائي، 0,0125 مول) إلى المزيج السابق ويحرك لمدة 5 ساعات عند الدرجة °C 0-5 يرشح الراسب الناتج ويغسل بالأسيتونتريل البارد بكمية كافية وكان المردود 60% درجة الانصهار mp=129,7 °C

بينت الدراسات الطيفية لهذا الناتج أن هذا الناتج ليس إلا المركب (4) المذكور أعلاه. بعد ذلك عولجت الرشاحة بالإيتانول المطلق فترسب راسب وزنه 0,76 g ، درجة انصهاره °C 178,9. بينت الدراسات الطيفية أن هذا المركب هو المركب (5) بمردود 10%.

IR(KBr) vcm^{-1} =3328(vNH), 1631(vC=N), 1566(vC=C), 1535, 1392, 1267.

$^1\text{HNMR}$ (DMSO-d₆) δppm : 2,2(S,12H, 4CH₃), 5,02-5,19(t,2H,CH, J₁ = 6,4Hz, J₂ = 7,2Hz), 5,67(S, 4HAr), 6,2-6,3(d,4NH, J = 8Hz).

التحليل العنصري:

عملياً: C(52,288%) H(5,459%) N(27,56%) O(14,693%)

نظرياً: C(52,17%) H(5,35%) N(27,04%) O(15,44%)

وهذا يوافق الصيغة المجملة الآتية: $C_{18}H_{22}N_8O_4$

3- اصطناع الناتج (6) من تفاعل 2- أمينوتيازول مع الجليوكسال

9,8,4,3- تتراهدروكسي 10,7- ثنائي (2- تيازوليل) 5,2- ثنائي أوكسا 10,7- ثنائي أزا ثنائي حلقي [4,4,0] ديكان يضاف g 0,5 (5 mmol) من 2-أمينوتيازول إلى 10 مل أسيتونتريل ثم يضاف حمض الفورميك 0,02g من محلول مائي (98%، 0,44 mmol). ثم يضاف الجليوكسال g 1,09 (7,5 mmol) محلول مائي 40%، بعد ذلك يحرك المزيج التفاعلي لمدة 48 ساعة في درجة حرارة الغرفة فينتشكّل راسباً أبيض، يجمع هذا الراسب ويرشح ثم يغسل بالأسيتونتريل البارد، ثم يجفف بالهواء لاعطاء المركب (6) بمرود (85%)، $mp=148,4-149^{\circ}C$.

IR(KBr) ν cm^{-1} : 3427(OH), 3100, 2979, 1517, 1463, 1064, 1043 cm^{-1}

1H NMR(DMSO-d₆) δ ppm: 5,29(d,2H,2x-N-CH-OH, J = 4,9 Hz), 5,3(S,2x-O-CH-N)

, 5,53(d,2H,2x-O-CH-OH, J = 4,7 Hz), 6,63(d,2H,2x-O-CH-OH, J = 4,7 Hz),

6,84(d,2H,2x-N-CH-OH, J = 4,9 Hz), 6,92, 7,23(AB,4H Thiazole Protons, J = 3,5 Hz).

1H NMR(DMSO-d₆-D₂O) δ ppm: 5,29(S,2H,2x-NCH-OH),

5,30(S,2H,2x-O-CH-N-), 5,51(S,2H,2x-O-CH-OH),

6,91-7,21(AB,4H,Thiazole Protons).

التحليل العنصري:

عملياً: C(38,21%) H(3,77%) N(14,75%) S(17,21%) O(26,06%)

نظرياً: C(38,50%) H(3,74%) N(14,97%) S(17,11%) O(25,68%)

وهذا يوافق الصيغة المجملة التالية: $C_{12}H_{14}N_4O_6S_2$

4- اصطناع الناتج (7) من تفاعل 4- ميتيل 2- أمينوتيازول مع الجليوكسال

9,8,4,3- تتراهدروكسي 10,7- ثنائي [(4- ميتيل تيازوليل)] 5,2- ثنائي أوكسا 10,7- ثنائي آراثنائي حلقي [4,4,0] ديكان.

يضاف g 0,57 (5 mmol) من 2-أمينو-4-ميتيل تيازول في 10 مل من مذيب أسيتونتريل ثم يضاف حمض الفورميك g 0,02 من محلول مائي (98%، 0,44 mmol) ثم يضاف الجليوكسال g 1,09 (40% محلول مائي، 7,5 mmol) إلى المزيج السابق ويحرك لمدة 48 ساعة بدرجة حرارة المخبر، يرشح الراسب الناتج ويغسل بالأسيتونتريل البارد بكمية كافية وكان المرود 88% درجة الانصهار $155-157^{\circ}C$.

IR(KBr) ν cm^{-1} : 3413(ν OH), 1549, 1504, 1330, 1258, 1047.

1H NMR(DMSO-d₆) δ ppm:

2,15(S,6H,2CH₃), 5,24(S,2H,O-CH-N), 5,26-5,29(d,2H,NCHOH, J = 4 Hz),

5,53 (d,2H,OCHOH, J = 4,4 Hz), 6,44(S,2H Thiazole), 6,6(d,2H,OCHOH),

6,85(d,2H,NCHOH, J = 4,4 Hz).

1H NMR(DMSO-d₆+D₂O) δ ppm:

2,15(S,6H,2CH₃), 5,24(S,2H,OCHN), 5,27(S,2H,NCHOH),

5,44(S,2H,OCHOH), 6,44(S,2H Thiazole).

التحليل العنصري:

عملياً: C(42,285%), H(4,214%) N(14,052%) O(23,67%) S(15,67%)

نظرياً: C(41,78%) H(4,51%) N(13,92%) O(23,85%) S(15,94%)

وهذا يوافق الصيغة: $C_{14}H_{18}N_4O_6S_2$

5- اصطناع الناتج (8) من تفاعل 2- أمينوبنزوتيازول مع الجليوكسال:

يضاف 0,75g (5 mmol) من 2-أمينوبنزوتيازول في 10 مل من مذيب أسيتونتريل ثم يضاف حمض الفورميك (g 0,02 من محلول مائي 98% 0,44 mmol) ثم يضاف الجليوكسال (1,09 g 40% محلول مائي، 7,5 mmol) إلى المزيج السابق ويحرك لمدة 48 ساعة بدرجة حرارة المخبر، يرشح الراسب الناتج ويغسل بالأسيتونتريل البارد بكمية كافية وكان المرودود 90% درجة الانصهار $160,9-161,8^{\circ}C$.

IR(KBr) ν cm^{-1} :

3429(vOH) , 3078, 1595, 1521, 1448, 1376, 1349, 1319, 1275, 1240, 1194, 1162.

1H NMR(DMSO-d₆) δ ppm:

5,44-5,46(d,2H,NCHOH, J = 8Hz) , 5,5-5,54(S,2H,NCHO) ,

5,76-5,75(d,2H,OCHOH, J = 4,8Hz) , 6,99-7,23(dd,2H,OH),

7,2-7,9(8H Benzothiazole Protons).

1H NMR(DMSO-d₆+D₂O) δ ppm:

5,51-5,54(S,2H, NCHO), 5,32(S,2H,NCHOH), 5,65(S,2H,2OCHOH),7,2-7,9(8H, Benzothiazole).

التحليل العنصري:

عملياً: C(51,371%), H(3,813%), N(11,635%), S(14,120%), O(19,61%)

نظرياً: C(50,62%), H(3,82%), N(11,81%), S(13,5%), O(20,23%)

وهذا يوافق الصيغة المجملة التالية: $C_{20}H_{18}O_6N_4S_2$

الاستنتاجات التوصيات:

يبين هذا البحث أن نواتج تكاثف الأزولات المدروسة مع محلول الجليوكسال المائي تتعلق بطبيعة الأزول المستخدم وبالشروط التجريبية من حيث pH الوسط وطبيعة المذيب المستخدم، كما أن هذه النواتج غير ثابتة تجاه الرطوبة والحرارة إذ تتفكك حتى في أثناء تنقيتها بتعرضها للهواء لفترة طويلة معطية المواد الأولية. يفتح هذا البحث بنتائجه المجال لتطبيق هذا الاصطناع على مركبات أمينية أخرى لذا نوصي بمتابعتها لاحقاً لأن المركبات الناتجة قد تكون ذات فائدة من حيث تأثيرها الفيزيولوجي.

المراجع:

1. GUETTE, J. P.; MATTIODA, G.; METIVIER, B. "Le Glyoxal une Molecule tres Fonctionnelle". L'actulite Chimique, Paris, 1982, 23-31,.
2. KLIEGMAN, J. M. and BARNES, ROBERT K.. *Glyoxal Derivatives. II. Reaction of Glyoxal with aromatic primary amines.* J. Org. Chem. 35, 9 , 1970, 3140-3143.
3. TITOCOMB, L. *Condensation of an amine with glyoxal; Glyoxal-bis-2,di-*oisopropylphenylimine.** <<http://www.synthesticpages.org/pages/28>> 10th 2001.
4. DIECK, H. T.; DIETRICH, J., *Diazadienes as controlling Ligands in Catalysis, synthesis of chiral diazadienes.* Chemische Berichte. 117,,2 , 2006, 694-701,.
5. BÖHLER, C.; STEIN, D.; DONATI, N.; GRÜTZMACHER, H., *Synthesis of a transient tropyliene substituted N- heterocyclic carbene (tropNHC): rearrangement and formation of its gold complex.* New J. Chem., 26, 2002,1291-1295.
6. KLIEGMAN, J.M. and BARNES, R.K., J. HETERO Chem. *Symtnesis of N,N^o.3,4-Dialkylamino 1,2,5 Oxdiazoles.*7,1970, 1153.
7. -KATRITZKY,A.R., *Advance in Heterocyclic Chemistry.* ACADEMIC PRESS 1997,29
8. KAKANEJADIFARD, A.; FARINA, S. M. KAKOIEDINAKI, I., *Reaction of 1,1',2,2'-Tetrakis(Phenylamino) Ethane with glyoxal; Synthesis of N²,N³,N⁷,N⁸,1,4,5,6,9,10-Decaphenyltetradecahydrodipyrazino[2,3-b:2,3-e]Pyrazine-2,3,7,8-Tetraamine and 5,6-bis(ethoxy)-N²,N³,1,4-Tetraphenylhexahydro-2,3-Pyrazinediamine.* Iran J. chem. & chem.. Eng. 24, 2, 2005, 39-41.
9. NIELSEN A. T.; NISSAN R. A.; VANDERAH D. J. *polyazapolycyclics by condensation of Aldehydes with amines. 2. Formation of 2,4,6,8,10,12-Hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0.0] dodecanes from glyoxal and benzylamines.* J. Org. chem., 55, 1990, 1459-1466.
10. BASTANOV, A.; COLE, J. C.; CRAMPTON M.R; HAMID, J; HOWARD J. A. K.; MILLAR, R.. *condensation products from the reactions of glyoxal with 2-substituted benzylamines. The formation and crystal structures of 2,2'-Bi(1,2,3,4-tetrahydroquinazoline), and 2,4,6,8,10,12-hexakis (2-methylbenzyl)-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane.* J. Chem. Soc. Perkin Trans, 2, 1994, 421-424.
11. CHAYKOVSKY, M.; KOPPE, W. M.; RUSSELL, T. P. *the isolation of a Bi(2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]ocatane)from the reaction of glyoxal with benzylamine.* J.Org.Chem, 57, 1992, 4295-4297.
12. POZHARSKII, A.F.; SOLDATENKOV, A.T.; KATRITZKY, A.R. *Heterocycles in Life and Society.* JOHN WILEY & SONS, New York 1997, 301.
13. SIDDIQUI, H. L.; IQBAL, A.; AHMAD, S.; WEAVER, G. W. *Synthesis and Spectroscopic Studies of New Schiff Bases.* Molecules 11, 2006, 206-211.
14. Al-Allaf, T. A. K.; Al-Bayati, R.H.; Khalaf, S.H. *synthesis and spectroscopic studies on organotin(IV) complexes of some pyrazoles and pyrazol-5-ones and their antibacterial activity.* Applied Organometallic chemistry,. 7, 1993, 635-640.
15. PATEL, V.M.; and DESAI, K.R. *synthesis of azoles and diazines under microwave irradiation.* Indian Journal of Heterocyclic Chemistry. 13, 2004, 283-284.
16. COOPER, C. B.; HELAL, C. J.; SANNER, M. A. *Thiazole derivatives and their use as cdk inhibitors, including combinations and pharmaceutical compositions.* Chemical Abstracts, 137, 24, 2002, 902 (137:353013r)

17. HASSN, A. M. M.; ABOULWAFI, O. M.; KADER, O. *synthesis of some substituted benzimidazoles with potential antimicrobial activity*. Chemical Abstracts, 112, 1990, 709 (112:158136q).
18. MOERSDOR, P.; SCHNICKANEDER, H.; ENGLER, H.; SZELENYI, I.; AHRANS, K. H.; BRUNE, K. *Benzazoles with antiphlogistic action*. Chemical Abstracts, 104, 1986 (104:50868a)
19. KATRITZKY, A.R.; RACHWAL, S.; RACHWAL, B. *The chemistry of N-Substituted benzotriazoles, part 2. Reactions of benzotriazole with aldehydes and aldehyde derivatives, 1-(hydroxyalkyl)-, 1-(alkoxyalkyl)-, and 1-(acyloxyalkyl) Benzotriazoles*. J. Chem. Soc. Perkin Trans 1, 1987, 791.
20. KATRITZKY, A.R.; FAN, W.Q. *Preparation , Characterization and Reactions of Novel Cincinal Dibenzotriazol-1-yl Derivatives of Benzotriazole and Glyoxal [1]*. J. Heterocycle Chem. 27, 1990, 409.
21. TORRALBA, M. P.; CLARAMUNT, R. M.; ALKORTA, I.; ELGUERO, J. *Double addition of azoles to glyoxal: characterization of the bis-adducts and theoretical study of their structure*. Arkivoc (XII) 2007, 55-66.