

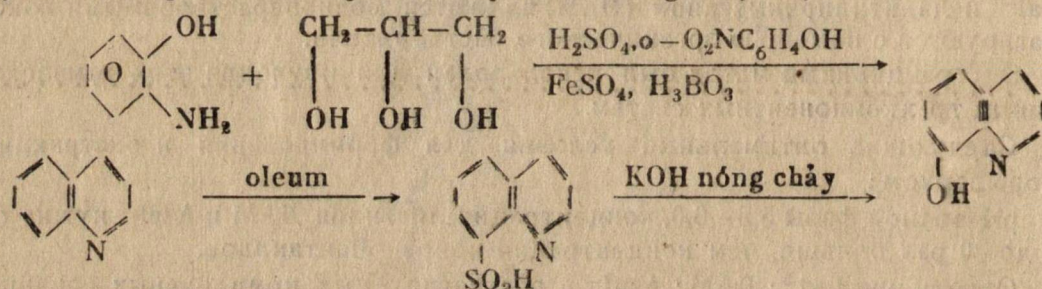
TỔNG HỢP VÀ CHUYỂN HÓA MỚI 8-oxiquinolin

NGUYỄN MINH THAO, PHAN TRỌNG PHONG

8-oxiquinolin (còn gọi là oxcin) và nhiều dẫn xuất của nó đã được sử dụng rộng rãi làm thuốc thử trong hóa phân tích [3], cũng như làm thuốc chống vi trùng, diệt nấm, tránh thụ thai và phục vụ nông nghiệp [4].

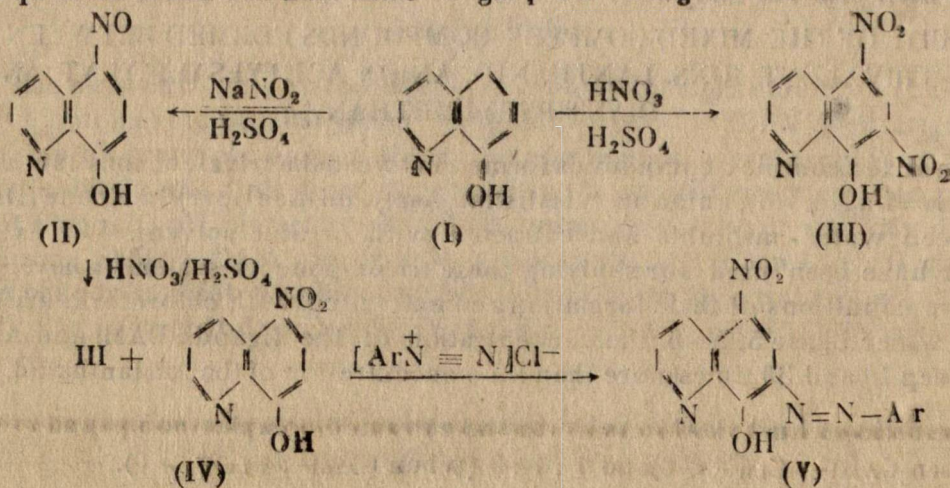
Để góp phần tìm điều kiện thích hợp sản xuất hóa chất trong nước và tìm kiếm các thuốc thử mới, các chất có hoạt tính sinh lý mới, chúng tôi đã nghiên cứu, chọn phương pháp và điều kiện tổng hợp 8-oxiquinolin, đồng thời chuyển hóa nó thành một số dẫn xuất mới.

8-oxiquinolin có thể được tổng hợp theo phản ứng Seraup, nghĩa là đi từ glycerin, o-aminophenol, axit sunfuric, o-nitrophenol có thêm axit boric và sắt (II) sunfat. Nhưng phương pháp này có nhiều nhược điểm: Phải dùng nhiều loại hóa chất quý hiếm và qui trình kỹ thuật không thuận tiện.



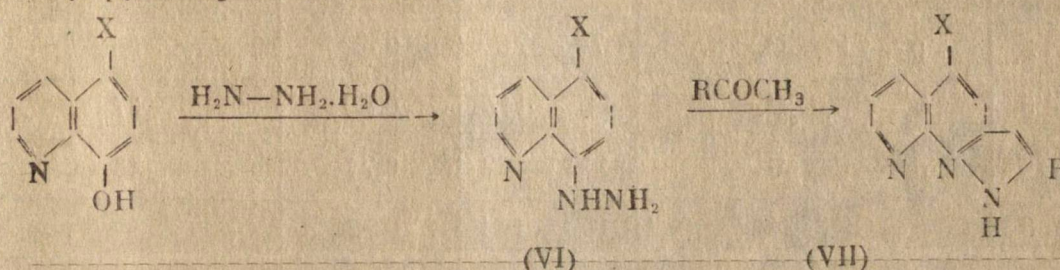
Gần đây một số tác giả [4] đã khắc phục nhược điểm này bằng cách đi trực tiếp từ quinolin qua con đường sunfonic hóa rồi kiềm chảy. Nhận thấy trong điều kiện của ta phương pháp thứ hai này cũng có nhiều ưu điểm.

Để tạo ra các phân tử có nhiều trung tâm phối trí, chúng tôi đã chuyển 8-oxiquinolin thành dẫn xuất nitro và ghép đôi chúng với các muối diazoni:



Khác với các tác giả khác [1], khi oxi hóa 5-nitrozo-8-oxiquinolin (II) bằng hỗn hợp các axit nitric và sunfuric, chúng tôi đã nhận được đồng thời 5,7-đinitro-(III) và 5-nitro-8-oxiquinolin (IV), mà nó dễ dàng ghép đôi với muối diazoni để cho các phẩm nhuộm azo khác nhau (V) (các tác giả khác chỉ nhận được IV).

8-oxiquinolin và 5-nitro-8-oxiquinolin khi đun sôi lâu dài với lượng dư của hidrazinhidrat 85% đã chuyển thành các 8-quinolinylhidrazin tương ứng (VI). Cũng như các aryl-hidrazin khác, chúng dễ dàng tạo ra các hidrazon với các xeton và tham gia bình thường vào phản ứng Fischer để tạo thành các hợp chất loại pyrroloquinolin (VII):



Ở đây: X = H, NO₂; R = C₆H₅, COOH

Phổ hồng ngoại của các hợp chất nhận được có chứa các đỉnh đặc trưng cho các nhóm chức trong phân tử và phù hợp với các dữ kiện về phổ hồng ngoại của các chất tương tự [2].

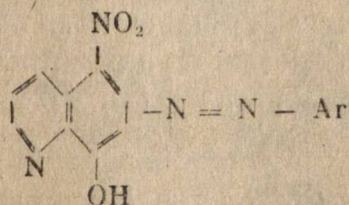
THỰC NGHIỆM

Điều chế 8-oxiquinolin và các dẫn xuất 5-nitrozo-8-oxiquinolin (II), 5-nitro-8-oxiquinolin (IV) và 5,7-đinitro-8-oxiquinolin (III) theo Iasnitski và cộng sự [4].

Phương pháp chung điều chế các phẩm màu arylazo của 5-nitro-8-oxiquinolin.

Hòa tan 3 gam (0,015 mol) 5-nitro-8-oxiquinolin vào dung dịch của 3 gam NaOH trong 16 ml nước và giữ ở 0-5°C. Mặt khác chuẩn bị muối diazoni từ 0,015 mol amin thơm, 9 ml HCl đặc và 1,5 g NaNO₂ trong 12 ml nước ở 0-5°C. Đổ hai hỗn hợp vào nhau, giữ ở 0-5°C và khuấy liên tục khoảng 30-60 phút. Lọc kết tủa tách ra, kết tinh lại bằng etanol hoặc etanol: nước (1:1). Kết quả ghi trong bảng sau:

Các arylazo của 5-nitro-8-oxiquinolin (V)



Sắc kí lớp mỏng trên Silufol trong hệ izopropanol: nước: amoniac-8:1:1

Muối clohidrat của 8-quinolinylhidrazin (VIop)

Đun sôi hồi lưu hỗn hợp 14,5 gam (0,1 mol) 8-oxiquinolin và 54 ml (1 mol) hidrazin hidrat 85% trong suốt 50 giờ. Để nguội. Cất lòi cuốn bằng hơi nước -oxiquinolin còn dư. Phần còn lại được chiết bằng 300 ml etylaxetat.

Làm khô bằng CaCl_2 . Gan phần dung dịch etylaxetat sang một bình khác. Cho một dòng khí HCl khô sục qua cho đến khi kết tủa tinh thể tách ra hoàn toàn. Lọc hút, rửa bằng etylaxetat khan. Thu được 9,5 gam (71%) sản phẩm. $t_{nc}^{\circ} = 207 - 209^{\circ}\text{C}$. Hidrazon của nó với axeton có $t_{nc}^{\circ} = 225 - 227^{\circ}\text{C}$. Và phổ hồng ngoại: $1635 (\nu_{\text{C}=\text{N}})$, $3415 \text{cm}^{-1} (\nu_{\text{NH}})$. Hidrazon với axetophenon có $t_{nc}^{\circ} = 127 - 130^{\circ}\text{C}$, phổ hồng ngoại: 1625 và 3345cm^{-1} .

N ^o	Ar	$t_{nc}^{\circ}, ^{\circ}\text{C}$	R_f^x	Hiệu suất, %
1	C_6H_5^-	85 - 87	0,66	42
2	p - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4^-$	76 - 78	0,82	36
3	o - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4^-$	145 - 147	0,80	37
4	p - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4^-$	160 - 162	0,74	48
5	o - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_7$	162 - 164	0,72	45
6	p - $\text{CH}_3\text{O.C}_6^-$	163 - 165	0,81	47
7	p - CrC_6H_4^-	170 - 172	0,75	34
8	1 - naphthyl	185 - 187	0,71	32
9	2 - naphthyl	148 - 149	0,83	35

Muối clohidrat của 5-nitro-8-quinolinylhidrazin nhận được bằng cách tương tự, có $t_{nc}^{\circ} = 264 - 266^{\circ}\text{C}$. Hidrazon với axeton có $t_{nc}^{\circ} = 235 - 237^{\circ}\text{C}$ và $R_f = 0,67$ (Silufol, hệ izopropanol: nước: amoniac = 8:1:1). Hidrazon với axetophenon có $t_{nc}^{\circ} = 200 - 202^{\circ}\text{C}$ và $R_f = 0,72$.

Tổng hợp 2 phenylpyrrolo [2,3-h] quinolin (VII)

Đun nóng và khuấy trộn hỗn hợp của 6 gam (0,028 mol) 8-quinolinylhidrazin clohidrat và 1 ml axeton với 40 gam axit poliphosphoric (P.P.A.) ở $170 - 180^{\circ}\text{C}$ trong khoảng vài phút (hoặc đi từ hidrazon tương ứng trong cùng điều kiện) để nguội rồi đổ vào 200 ml nước lạnh và khuấy đều. Lọc hút kết tủa màu vàng, rửa sạch và sấy khô. Kết tinh lại bằng etanol. Nhận được 3,8 gam sản phẩm (58%). $t_{nc}^{\circ} = 208 - 300^{\circ}\text{C}$ Phổ tử ngoại (ghi định tinh trong etanol trên máy Spectord) $\lambda_{max} = 297, 290, 300$ và 340nm . Phân tích (%) = C = 83,3; H = 5,1. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2$.

Tính: C = 83,6; H = 4,9:

Tổng hợp 2-phenylpyrrolo[2,3-h] -5-nitroquinolin.

Nhận được bằng cách tương tự với hiệu suất 39% khi đi từ 5-nitro-8-quinolinylhidrazin clohidrat.

$t_{cn}^{\circ} = 312 - 314^{\circ}\text{C}$. Phổ tử ngoại: $\lambda_{max} = 207, 290, 300, 334 \text{nm}$. Phân tích (%): C 70,2 H 4,1; $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$. Tính: 70,7; H 3,8.

Tổng hợp 2-cacboxyrrolo[2,3-H] quinolin

Hòa tan 3,2gam (0,02mol). 8-quinolinyhidrazinohidrat trong 50ml axit axetic băng. Thêm từ từ vào đó 1,4ml axit pyruvic. Khuấy hỗn hợp ở 60—70°C trong khoảng 30—40 phút nữa rồi thêm chậm 15ml axit sunfuric đặc vào hỗn hợp phản ứng. Đun nóng đến 110—115°C trong vòng 10—15 phút nữa. Làm lạnh rồi rót hỗn hợp phản ứng vào 100 ml nước cất. Lọc kết tủa tách ra, rửa bằng một ít axit axetic loãng và sấy khô. Nhận được 2,3gam (75%). $t_{nc} = 229—301^{\circ}\text{C}$. Phổ hồng ngoại (ghi ở dạng ép viên với KBr trên máy «UR-20») 1680 (ν_{COOH})· 1570 (nhân thơm) và 3235cm^{-1} (ν_{HN}). Phân tích (%): C 67,5; H 4,1; $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$.

Tinh: C 67,9; H 3,7.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Воронин В. П., И. Д. Петрова, А. Н. Лексин, Б. В. Шемерянкин. «Хим.—фарм. Ж.», №9, 82 (1976).
2. Грязнев А. Р., Р. Н. Ахвледиани, Т. А. Володина, А. М. Васильев, Т. А. Бабушкина, Н. Н. Суворов, ХГС №3, 369 (1977).
3. Меррисон Дж. Г. Френзер, «Экстракция в аналитической химии» (Dịch từ tiếng Anh). М., 1957, стр. 168.
4. Б. Г. Ясницкий и др. «Хим. — фарм. ж.», №8, 80 (1976)

Нгуен Минь Тхао, Фан Чонг Фонг

СИНТЕЗ И НОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 8-ОКСИКИНОЛИНА

Синтеризован 8-оксикинолин реакцией Скраупа и сплавлением щелочи с 8-хинолинсульфокислотой. Реакцией 5-нитре-8-оксикинолина с диазониевыми солями получен ряд азокрасителей. 8-оксикинолин и 5-нитро-8-оксикинолин при нагревании с гидразин-гидратом превращаются в соответствующие 8-хинолингидразины, которые легко образуют пирролохинолины по синтезу Фишера.

Nguyen Minh Thao, Phan Trong Phong

SYNTHESIS AND NDW TRANSFORMATION OF 8-OXYQUINOLINE

8-Oxyquinoline was prepared by Scaup reaction and by the treatment of Sodium hydroxyde with 8-quinolinesulphoacid. By reaction of the 5-nitro-8-oxyquinolinr with diazonium salts was synthedited a series of the diazotizing dye. 8-Oxyquinoline and 5-nitro-8-oxyquinoline in heating with hydrazinhydrate to give correspondng 8-quinolinyldiazines, were converted into pyrroloquinolizes under condition of Fischer tsynthesis.