

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Бусев А. И., типцова В. Г., Иванов В. М., Руководство по аналитической химии редких элементов. Изд. "Химия", Москва 1978. стр. 103-108
2. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А., Аналитическая химия редкоземельных элементов и итрия. "Наука", Москва, 1966. стр. 164-165.
3. Nguyễn Trọng Uyển, Nguyễn Đình Bảng, Phạm Ngô Tuấn. Một phương pháp xác định tổng oxit đất hiếm, Tạp chí khoa học ĐHTH Hà nội, No 4, 6-9, (1989).

Nguyễn Trọng Uyển, Nguyễn Đình Bảng, Phạm Ngô Tuấn

DETERMINATION OF AVERAGE RARE EARTH OXIDE MOLECULAR WEIGHT (LnO_y/x) BY ELECTRONIC COMPUTER

By making computer program, we have quickly calculated the average oxide molecular weight (LnO_y/x) of every rare earth mineral sample.

Bộ môn HVC - ĐHTH Hà Nội

Nhận ngày 1-12-1990

TẠP CHÍ KHOA HỌC № 1 - 1991

Nguyễn Thị Minh, Văn Ngọc Hương, Phan Tống Sơn

NHỮNG DẪN XUẤT MỚI CỦA 5,8-DIMETOXYCUMARIN

Khi nghiên cứu các hợp chất có hoạt tính sinh học trong cây Thanh cao (*Artemisia carvifolia* Wall., Asteraceae) - một cây thuốc được dùng nhiều trong y học dân tộc - chúng tôi đã phân lập được 5,8-dimethoxycumarin [1, 2] và 5-methoxy-8-dimethylallyloxycumarin [3] và đã chứng minh cấu trúc của chúng.

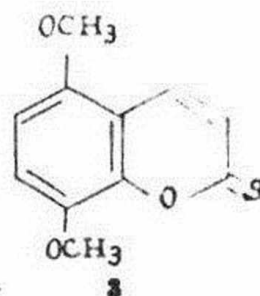
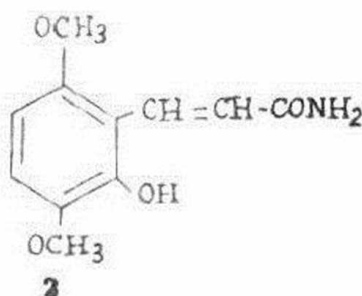
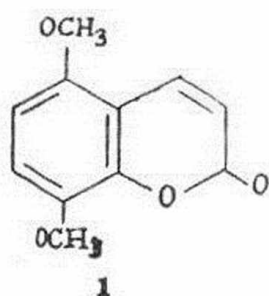
Chúng tôi cũng đã chuyển hóa 5,8-dimethoxycumarin (1) thành một số dẫn xuất mới nhằm tạo các hợp chất có hoạt tính sinh học mới.

Một trong những phản ứng lý thú của vòng lacton là phản ứng amit hóa mở vòng. Tiến hành với amoniac trong điều kiện có áp suất, chúng tôi đã chuyển được 5,8-dimethoxycumarin thành 2-hydroxy-3,6-dimethoxy-xinamit với hiệu suất 48% so với lý thuyết.

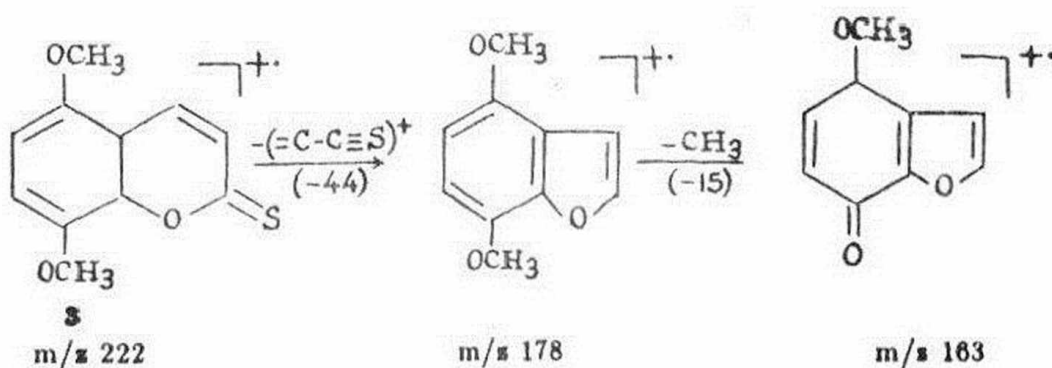
Phổ hồng ngoại của **2** (KBr) có các dải hấp thụ đặc trưng cho nhóm amit ở 3350, 318 (ν_{N-H}), 1670 ($\nu_{C=O}$) và 1620 cm^{-1} (ν_{N-H}); bên cạnh đó có các dải của phenol, nối đôi C=C với hai nhóm thế, nhân thơm và liên kết etc.

Trên phổ khối lượng của **2** ngoài đỉnh M^+ ở m/z 223 còn xuất hiện các đỉnh m/z 206, 191. Đỉnh m/z 206 là đỉnh ion phân tử của lacton **1**, sinh ra do sự phân tách một phân tử amonia

khối ion phân tử của 2. Điều này cho thấy hợp chất ở dạng lacton bền hơn dạng amit. Nguyên nhân là ở chỗ dạng lacton có entropi nhỏ hơn và có hệ thống electron pi bền hơn.



Trong những năm gần đây có nhiều công trình công bố về các hợp chất hữu cơ chứa sunfu, trong số đó có nhiều chất có hoạt tính sinh học lý thú. Theo hướng nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành chuyển hóa nhóm cacbonyl của 5,8-dimetoxycumarin (1) thành nhóm tiocacbonyl. Sự chuyển hóa này đã được thực hiện với F_2S_5 trong xylene. Dựa vào kết quả phân tích nguyên tố (59,90%C; 4,47%H và 14,58%S) và phổ khối lượng của sản phẩm (đỉnh ion phân tử ở m/z 222), chúng tôi đã xác định được công thức cộng $C_{11}H_{10}O_3S$ của dẫn xuất tiocacbonyl **3** tạo thành. Trên phổ khối lượng của sản phẩm cũng xuất hiện các đỉnh mảnh ở m/z 178 và m/z 163 phù hợp với cấu trúc dự kiến:



Trên phổ hồng ngoại của sản phẩm **3**, ngoài các dải đặc trưng cho nhân thơm, cho nhóm ete, cho nối đôi với hai nhóm thế cõ, xuất hiện dải hấp thụ đặc trưng cho nhóm tiocacbonyl ở 1200 cm^{-1} .

Vì nhóm tiocacbonyl thường có hoạt tính sinh học cao, chúng tôi hy vọng với sản phẩm 2-thio-5,8-dimetoxycumarin thu được có thể bắt đầu không chỉ những khảo sát hoạt tính sinh học mới mà còn những chuyển hóa lý thú khác.

PHẦN THỰC NGHIỆM

Điều chế 2-hydroxy-3,6-dimethoxyxinamit

Hòa tan 44 mg (0,215 mmol) 5,8-dimetoxycumarin trong ampun bằng một lượng metanol vừa đủ. Thêm vào đó khoảng 2-3 ml dung dịch amoniac đặc và sục khí amoniac vào tới khi hỗn hợp bão hòa khí amoniac. Hàn kín ampun và đun cách thủy 7-10 giờ, để nguội hỗn hợp, pha thêm nước cất đến thể tích gần gấp đôi, thu được 22,7 mg (47,7% hiệu suất lý thuyết) sản phẩm kết tinh màu nâu đỏ. Kết tinh lại sản phẩm thô trong isopropanol.

Đnc 190-193°C (isopropanol)

$C_{11}H_{10}NO_3$ (223,228)

Tính được: C 59,19 H 5,87 N 6,27%

Tim được: C 58,74 H 5,80 N 5,90%

Phổ KL⁺: m/s = 223 (10)M⁺; 206(100)(M-NH₃)⁺; 191(20)(M-NH₃-CH₃)⁺.

Phổ HN (KBr): 3350, 3300, 3180, 1670, 1630, 1620, 1580, 1505, 1260, 1100, 1035, 960 cm⁻¹

Điều chế 2-tio-5,8-dimetoxycumarin

Cho 0,0526 g (10,2 mmol) 5,8-dimetoxycumarin và 0,125 g P₂S₅ vào một bình cầu, thêm đó 1-2 ml xylene khan rồi đun hồi lưu ở 140-150°C trong 4 giờ (trên ống sinh hàn có lắp CaCl₂ chống ẩm). Cất loại xylene, thu được sản phẩm rắn, màu nâu sẫm. Kết tinh lại phẩm thô trong ancol, thu được 0,0307 g (54,1% hiệu suất lý thuyết) sản phẩm màu vàng (2-tio-5,8-dimetoxycumarin).

Đnc 159-160°C (etanol)

C₁₁H₁₀O₃S (222,262)

Tính được: C 59,44 H 4,53 S 14,43%

Tim được: C 59,90 H 4,47 S 14,58%

Phổ KL: m/s = 222(100) M⁺, 178, 163.

Phổ HN: 3000-3100, 1620, 1610, 1510, 1290, 1270, 1200, 1080, 1060, 710 cm⁻¹

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phan Tổng Sơn, Văn Ngọc Hương, Nguyễn Thị Minh, Bùi Văn Quợ, Vũ Văn Chuyên, chí Hóa học T. 22, 7-9 (1984).
2. Phan Tổng Sơn, Văn Ngọc Hương, Nguyễn Thị Minh, W. Dopke, D. Zeigan, Z. Chem. 375-376 (1990).
3. W. Dopke, D. Zeigan, Phan Tổng Sơn, Văn Ngọc Hương, Nguyễn Thị Minh, Pharmazie 696-697 (1990).

Nguyen Thi Minh, Van Ngoc Huong, Phan Tong son

NEW DERIVATIVES OF 5,8-DIMETHOXYCUMARIN

The authors transformed 5,8-dimethoxycumarin, the main lactonic constituent of *Artemisia ifolia* Wall. (*Asteraceae*) of Vietnam, in 2-hydroxy-3,6-dimethoxy-cinnamid and 2-tio-5,8-dimethoxycumarin.

Bộ môn HHC-D.ITH Hà Nội

Nhận ngày 1-12-1991

chú thích:

+ Ghi ở 70 eV, cường độ được tính theo % so với đỉnh cơ sở