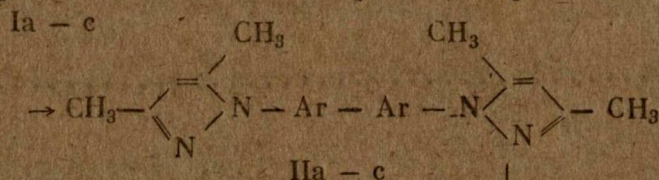


## Tổng hợp một vài đipirazol có chứa nhân naphthalen, diphenylmetan và diphenyloxyt.

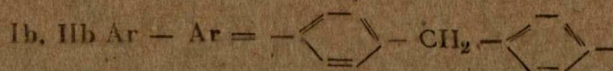
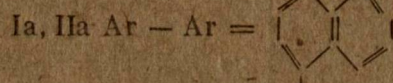
NGUYỄN ĐÌNH THÀNH, ĐẶNG NHƯ TÀI, S.A. XAMXONIA

Các pirazol và dẫn xuất của chúng từ lâu đã được nghiên cứu. Kmorrr đã tổng hợp lần đầu tiên hợp chất có chứa nhân pirazol vào năm 1883. Các dẫn xuất của pirazol có những ứng dụng quan trọng trong hóa học hợp chất màu, hóa dược, thuốc ảnh, v.v... [1]

Nhằm góp phần vào việc nghiên cứu trong lĩnh vực các hợp chất chứa nhân pirazol, chúng tôi đã tiến hành tổng hợp một vài đipirazol có chứa nhân naphthalen diphenylmetan và diphenyloxyt bằng sự cộng hợp của các 1,5-dihidrazinonaphthalen, 4,4' - dihidrazinodiphenylmetan, 4,4' - dihidrazinodiphenyloxyt với axetylaxeton. Sự cộng hợp diễn ra theo sơ đồ sau:



ở đây:



Hỗn hợp phản ứng được đun hồi lưu trong 7-8 giờ trong dung môi etanol hoặc axit axetic băng. Hiệu suất sản phẩm trong cả hai trường hợp là như nhau. Xúc tác axit trong phản ứng trên là bản thân axit HCl trong thành phần của muối dihydroclorid dihidrazin ban đầu. Sản phẩm là tinh thể kim có màu vàng nhạt, hiệu suất 45 - 80%

Thành phần và cấu trúc của các đipirazol được xác nhận bằng các số liệu phân tích nguyên tố và phổ (hồng ngoại, tử ngoại, cộng hưởng từ hạt nhân proton và khối phổ).

Trong phổ hồng ngoại có các vạch hấp thụ đặc trưng cho nhân thơm và dị vòng (xem bảng 1) trong vùng 1600 - 1610, 1558 - 1560, 1510 - 1520 và 1410 - 1420 cm<sup>-1</sup>. Ở phổ tử ngoại của chúng có 2 đỉnh hấp thụ ở 211 - 224 nm và 258 - 294 nm. Picion phân tử của các hợp chất này đạt giá trị cực đại (100%), bởi vì các nhân dị vòng đã bền hóa ion phân tử và nâng cao xác suất xuất hiện ion phân tử.

Trong phổ CHTN của hợp chất IIa có hai tín hiệu ở  $\delta=2,05\text{ppm}$  và  $\delta=2,37\text{ppm}$  thuộc về các proton của các nhóm methyl ở vị trí 3 và 5 tương ứng của nhân pyrazol. Các proton của nhân naphthalen có độ chuyển dịch hóa học ở  $\delta=7,48\text{ppm}$ . Proton ở vị trí 4 của nhân dị vòng pyrazol cho tín hiệu ở  $\delta = 6,05\text{ppm}$ .

Ở hợp chất IIc các proton của nhóm methyl cho tín hiệu ở  $2,32\text{ppm}$ . Proton của nhân pyrazol cho tín hiệu ở  $\delta=5,97\text{ppm}$ . Các proton ở vị trí 2 và 3 của nhân phenyl cho tín hiệu trong miền  $\delta = 7,32 - 7,47\text{ppm}$  và  $\delta=6,98-7,13\text{ppm}$  tương ứng. Tín hiệu này tách thành hai vạch do sự tương tác spin-spin của hai proton khác nhau ở nhân phenyl. Hằng số tương tác spin-spin trong trường hợp này là  $J_{23} = J_{32} = 9\text{Hz}$ .

Bảng 1: Các dipyrazol (II a - c)

N <sup>o</sup>	Đ <sub>nc</sub>	Tính toán			Tìm thấy			Phổ hồng ngoại ( $\lambda$ (cm <sup>-1</sup> ))	Phổ tử ngoại $\lambda$ (nm) (lgε)	Hiệu suất %	R <sub>f</sub>
		%C	%H	%N	%C	%H	%N				
IIa	254-255	75,95	6,33	17,72	75,36	6,82	17,90	1600,1558 1515,1410	223(4,54) 294(3,65)	30	0,48
IIb	9 - 96	77,53	6,74	15,73	77,22	6,54	15,13	1610,1585 1555,1520 1420	213(4,61) 258(4,53)	45	0,49
IIc	99 - 100	73,74	6,15	15,64	73,90	6,35	15,39	1605,1560 1515,1420	211(4,62) 262(4,45)	45	0,50

Bảng 2: Phổ CHTN và khối phổ của các dipyrazol II a - c

N <sup>o</sup>	Phổ CHTN $\delta$ (ppm)	Phổ khối m/e (%)
IIa	2,05(3-CH <sub>3</sub> , 6H,S) 2,37(5-CH <sub>3</sub> , 6H,S) 6,05(4-H, 2H,S) 7,48(naphthalen, 6H,S)	317(49), 316(100, M <sup>+</sup> ), 315(65), 301(55), 274(10), 233(12), 219(18), 208(10), 205(16), 180(13), 152(25), 126(25), 113(12), 95(10), 75(18), 69(25), 55(38), 41(58).
IIb		357(55), 356(100, M <sup>+</sup> ), 355(60), 261(10), 218(10), 185(85), 178(35), 170(15), 165(30), 144(30), 130(22), 117(28), 102(15), 95(10), 90(32), 89(35), 77(25), 65(25), 51(20).
IIc	2,32(3-CH <sub>3</sub> , 5-CH <sub>3</sub> , 12H,S) 5,97(4-H, 2H,S) 6,98-7,13(2-H, 4H,d), $J_{23} = 9\text{Hz}$ 7,32-7,47(3-H, 4H,d) $J_{32} = 9\text{Hz}$ .	359(55), 358(100, M <sup>+</sup> ), 357(45), 264(10), 187(40), 179(30), 171(40), 148(18), 130(40), 117(22), 103(25), 95(15), 91(22), 77(40), 65(42), 51(22)

## PHẦN THỰC NGHIỆM

Phổ hồng ngoại của các hợp chất đã tổng hợp được ghi trên máy phổ UR—20 (CHDC Đức) trong parafin. Phổ tử ngoại được ghi trên máy phổ kế « Specord » trong etanol tuyệt đối. Phổ CHN ghi trên máy phổ CFT—20 « Varian », chất chuẩn nội là tetrametylsilan, dung môi  $\text{CDCl}_3$ . Phổ khối được ghi trên máy phổ khối — sắc ký « Ribermag » với năng lượng ion hóa 70 eV. Sắc ký bản mỏng trên « Silufol ».

### 1.5. Naphthylđihidrazin dihydroclorua (Ia):

Thêm từ từ dung dịch 44,4g (0,2mol)  $\text{NaNO}_2$  trong 250ml nước vào huyền phù của 15,8g (0,1mol) 1,5—diaminonaphthalen trong 558ml HCl đặc trong khi khuấy và làm lạnh đến  $-5^\circ\text{C}$ . Qua 15 phút rót dung dịch nhận được vào dung dịch chất khử đã làm lạnh đến  $-5^\circ\text{C}$  (nhận được từ 87,5g (0,45mol)  $\text{SnCl}_2$ , 3g Sn và 200ml axit clhidric đặc khi đun nóng trên nồi cách thủy, sau đó làm lạnh dung dịch và thêm 225ml axit HCl đặc). Sau 1 giờ lọc kết tủa và kết tinh lại từ nước. Sau khi kết tinh, rửa sản phẩm bằng dung dịch NaCl bão hòa, sau đó bằng izopropanol ete và sấy khô. Hiệu suất 20,11g (77%). Nhiệt độ phân hủy  $140^\circ\text{C}$  [2].

### 4,4' Dihidrazinodiphenyl metan dihydroclorua (Ib):

Thêm từ từ trong 0,5h từng phần dung dịch nhận được khi diazo hóa 26,7g (0,1 mol) dihydroclorua 4,4'—diaminodiphenylmetan vào dung dịch của 120g (0,5 mol)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  trong 200ml axit HCl đặc đã làm lạnh đến  $-5^\circ - 10^\circ\text{C}$ . Khuấy khối chất huyền phù tạo thành trong 3 giờ. Lọc kết tủa và kết tinh lại từ nước. Hiệu suất 29,5g (98%).  $D_{20}^{25}$  269 —  $270^\circ\text{C}$  (phân hủy) [2].

### 4,4'. Dihidrazinodiphenyloxyl dihydroclorua (Ic):

Nhận được trong tự hợp chất Ib từ 20g (0,1 mol) dihydroclorua diaminodiphenyloxyl. Hiệu suất 90%. [2].

### 1.5. Di—(3,5 dimetyl—N—l—pyrazolyl) naphthalen (IIa):

Thêm 1,5g (0,015mol; 1,5ml) axetylaxeton vào dung dịch của 1,31g (0,005 mol) 1,5—dihidrazinonaphthalen dihydroclorua (Ia) trong 10ml axit axetic băng và đun trên nồi cách thủy sôi với sinh hàn hồi lưu trong 7—8 giờ. Sau đó làm lạnh hỗn hợp phản ứng và rót vào 10ml nước lạnh. Lọc kết tủa tách ra, rửa bằng nước lạnh và kết tinh lại từ etanol 95%. Hiệu suất 1,16g (80%).  $D_{nc}$  255 —  $256^\circ\text{C}$ .  $R_f$  0,48 (benzen: etanol, 5: 1).

### 4,4 (Đi—3,5 dimetyl—N—l—pyrazolyl) diphenylmetan (IIb):

Nhận được trong tự hợp chất IIa từ 1,51g (0,005 mol) 4,4'—dihidrazinodiphenylmetan dihydroclorua. Hiệu suất 0,8g (45%).  $D_{nc}$  95— $96^\circ\text{C}$  (từ etanol 95%).  $R_f$  0,49 (benzen: etanol, 5: 1).

### 4,4'. Di—(3,5—dimetyl—N—l—pyrazolyl) diphenyloxyl (IIc):

Nhận được trong tự hợp chất IIa từ 1,52g (0,005mol) 4,4'—dihidrazinodiphenyl oxyl dihydroclorua. Hiệu suất 0,92g (45%)  $D_{nc}$  99— $100^\circ\text{C}$  (từ etanol 95%),  $R_f$  0,50 (benzen: etanol, 5: 1).

(Xem tiếp trang 47).

#### IV. Kết luận

— Đã xây dựng được phương pháp xác định vi lượng amin bậc 1 và bậc 2 bằng thuốc thử MVXT nhờ phương pháp đo quang vùng tử ngoại, với tỉ lệ thuốc thử so với amin là 3 : 1 (theo mol).

— Đã áp dụng phương pháp để xác định định lượng 8 amin (5 amin bậc 1 và 3 amin bậc 2). Giới hạn của mẫu phân tích vào khoảng 0.5 đến 1.5mg amin. Sai số tương đối dưới  $\pm 2\%$ . Phương pháp chỉ đòi hỏi ít loại hóa chất, thời gian phân tích nhanh chóng.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đức Huệ, Nguyễn Đức Thiệu.  
Tập san hóa học, Hà Nội, IX, N° 2, 25 (1971)
2. Nguyễn Sĩ Đắc, Nguyễn Đức Huệ  
Tập chí khoa học Trường đại học Tổng hợp Hà Nội, số 2—1988, tr. 37.
3. Liễu Đình Đồng.  
Luận án phó tiến sĩ hóa học. Đại học Tổng hợp Hà nội 1984
4. КОСТ. А.У. Общии практикум по орг — химии М. 1965 220—224 504

NGUYEN SI ĐAC, NGUYEN DUC HUE

#### MICRO — QUANTITATIVE DETERMINATION OF AMINES

The method of micro—quantitative determination of primary and secondary amines are based on the reaction of amines with methylvinylketone in the ratio of 3:1 (by mol). The quantity of methylvinylketone is measured by UV spectrum at  $\lambda = 305\text{nm}$ . Eight amines has been also quantified by this method. The relative error of the method is lower than  $\pm 2\%$ . The limit of the measurement is from 0.5 to 1.5 mg for each amine.

Địa chỉ tác giả: Bộ môn Hóa, Đại học Y khoa, Hà Nội (N.S.D)  
Khoa Hóa, Đại học Tổng hợp Hà Nội (N.D.H.)

(Tiếp theo trang 38)

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Heterocyclic compounds, Edited by R.C. Elderfield,  
Vol. 5, p. 45, (1957)
2. Нгуен Хьу Динь. Дисс. канд. хим. наук, Тбилиси. 1982.

NGUYEN DINH THANH, ĐANG NHU TAI, S.A. XAMXONIA

#### SYNTHESIS OF THE SOME DIPYRAZOLES CONTAINING NAPHTALENE DIPHENYLMETHANE AND DIPHENYLOXIDE NUCTEI

Three dipyrazoles have been synthesized by the reaction of 1,5—dihydrazinonaphthalene, 4,4'—dihydrazinodiphenylmethane, 4,4'—dihydrazinodiphenyloxide with acetylacetone. The IR-, UV-, NMR- $H^1$  and mass-spectra of these dipyrazoles have been studied.

Địa chỉ tác giả:

Khoa Hóa, Đại học Tổng hợp Hà Nội (N.D.T., Đ.N.T.),  
Khoa Hóa, ĐHTHQ, Tbilisi (S.A.X.).