

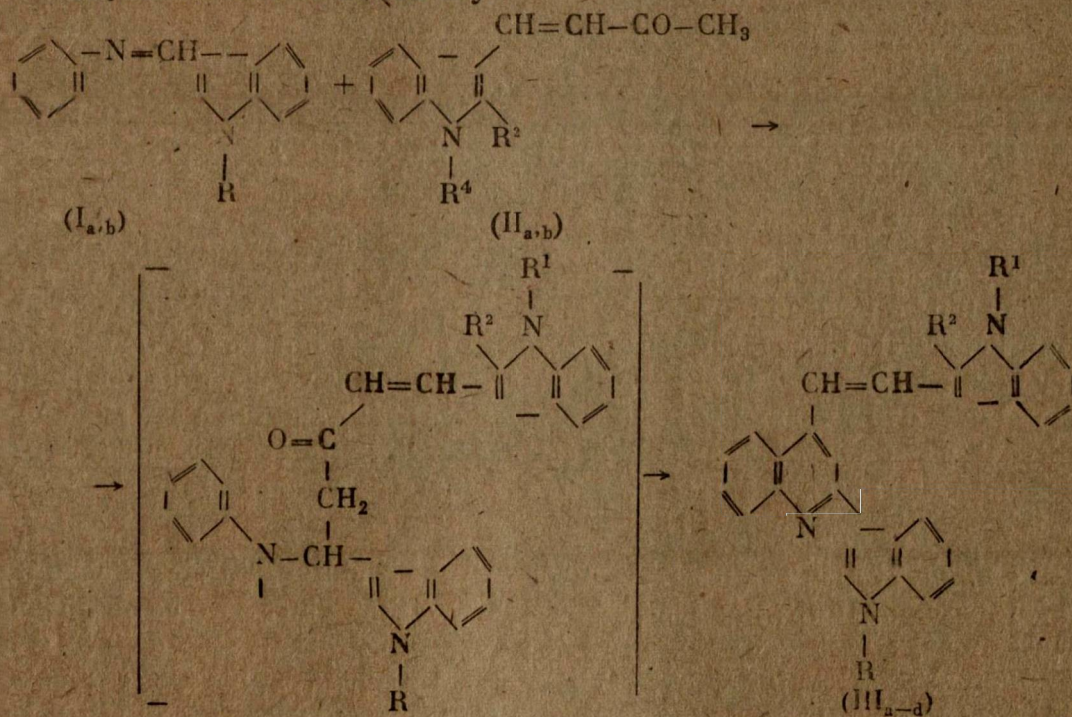
MỘT VÀI PHẢN ỨNG CỦA CÁC CHẤT TƯƠNG TỰ KHANCON, CÓ CHỨA NHÂN INDOL

NGUYỄN MINH THẢO

Các khancon và các xelôn α , β - không no loại khancon có thể là các chất trung gian với khả năng phản ứng cao trong nhiều tổng hợp hữu cơ. Nhưng các hợp chất như thế có chứa nhân indol còn ít được nghiên cứu. Đến nay, chỉ mới có một vài thông báo [1 - 3] mô tả sự tổng hợp các chất tương tự khancon có chứa nhân indol và sự chuyển hóa chúng thành các sản phẩm khác nhau, cũng như sự ngưng tụ crotonic của 3 - formylbenzindol với axeton [4].

Nhằm nghiên cứu khả năng phản ứng của các chất tương tự khancon có chứa nhân indol và tổng hợp các chất đa dị vòng mới chúng tôi đã thực hiện sự ngưng tụ crotonic của 3 - formylindol với axeton và chuyển hóa các metylindolylvinylxeton nhận được theo các phản ứng khác nhau.

Được biết rằng [5] bằng sự ngưng tụ của quinoliniden - β - naphtylamin với benzalaxeton và các dẫn xuất của nó trong sự có mặt của axit clohidric đã nhận được các dẫn xuất styryl của 5,6 - benzo - 2,2 - diquinolyl với hiệu suất 16 - 20%. Các hợp chất này được sử dụng để xác định đồng bằng phương pháp trắc quang. Chúng tôi đã thực hiện phản ứng tương tự đối với các chất kiểu khancon có chứa nhân indol và nhận được các dẫn xuất 2-indolyl - 4-indolyl - vinylquinolin theo sơ đồ sau đây:

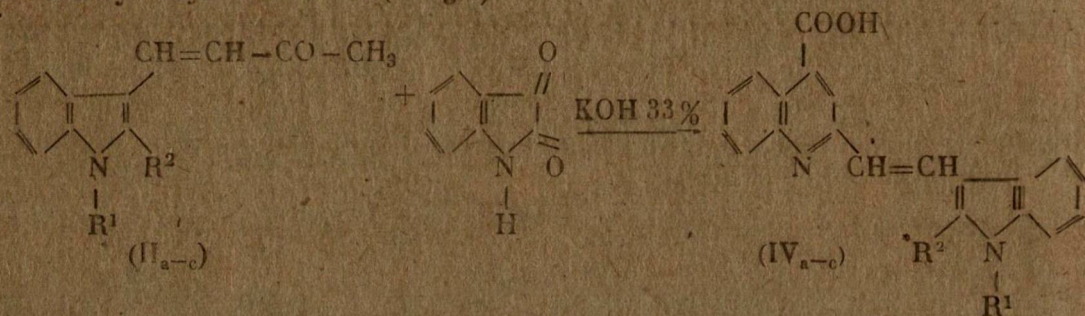


- Ở đây: I: a) $R = H$; b) $R = C_6H_5CH_2$;
 II: a) $R^1 = R^2 = H$; b) $R^1 = H, R^2 = CH_3$;
 III: a) $R = R^1 = R^2 = H$; b) $R = R^1 = H, R^2 = CH_3$;
 c) $R = C_6H_5CH_2, R^1 = R^2 = H$;
 d) $R = C_6H_5CH_2, R^1 = H, R^2 = CH_3$.

Nhưng khác với các tác giả Liên xô [5], chúng tôi thực hiện phản ứng này trong axit axetic với sự có mặt của axit sunfuric đặc, nghĩa là trong điều kiện của sự tổng hợp các axit 2 - indolyxinchoninic từ các azometin dãy indol và axit pyruvic [6].

Trong phổ hồng ngoại của các hợp chất nhận được đã không có vạch hấp thụ ở gần 1700cm^{-1} , đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm cacbonyl. Điều này chứng minh sự vòng hóa sản phẩm trung gian thành các dẫn xuất của quinolin (bảng 1). Như vậy có thể khẳng định rằng sự kéo dài mạch liên hợp của cặp điện tử tự do trên dị tố nitơ của vòng indol với nhóm cacbonyl thông qua cầu vinyl trong các hợp chất metylindolylyl vinyl xeton không làm giảm khả năng phản ứng của chúng trong sự ngưng tụ đóng vòng.

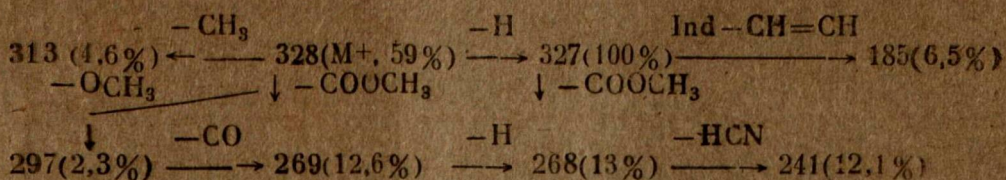
Độ linh động của các hidro α và khả năng phản ứng của nhóm cacbonyl trong các metylindolylyl vinyl xeton cũng được khẳng định bởi sự tham gia bình thường của chúng vào phản ứng Pfitzinger, nghĩa là sự tham gia của chúng vào sự ngưng tụ với isatin trong môi trường kiềm mạnh, mà kết quả là tạo ra các axit 2 - indolylylvinylxinchoninic (bảng 2):



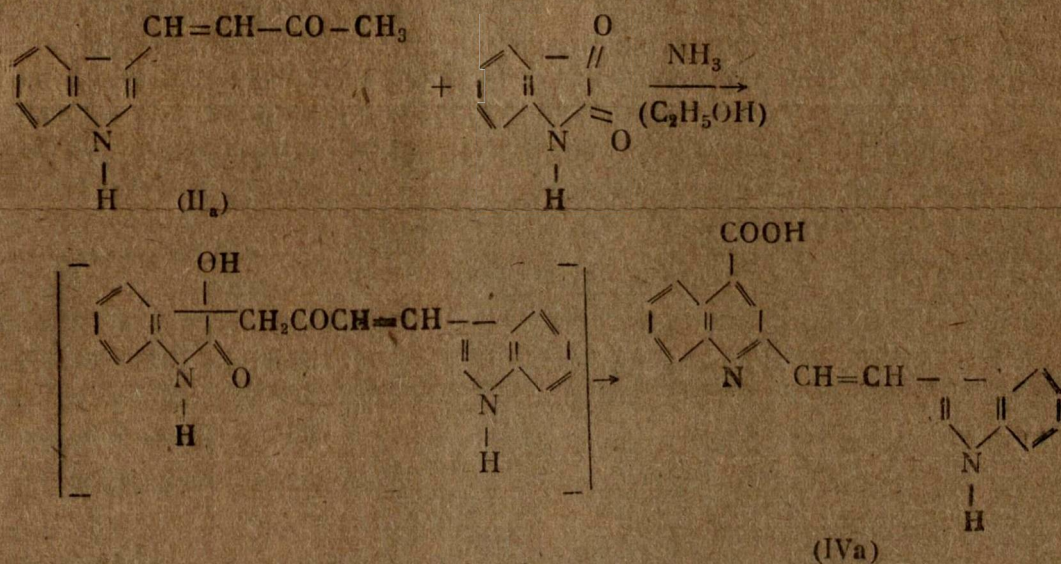
- Ở đây: a) $R^1 = R^2 = H$; b) $R^1 = H, R^2 = CH_3$;
 c) $R^1 = C_6H_5CH_2, R^2 = H$.

Được biết rằng [7, 8] các axetylindol, mà trong đó có sự liên hợp của cặp điện tử tự do trên dị tố nitơ với nhóm cacbonyl và xảy ra sự tạo thành anion trên dị tố nitơ trong môi trường kiềm mạnh, vẫn tham gia bình thường vào phản ứng Pfitzinger. Nhưng ngoài các điều này, ở đây sự kéo dài mạch liên hợp qua nhóm vinyl không gây ra ảnh hưởng gì đến khả năng và chiều hướng của các metylindolylyl vinyl xeton tham gia vào phản ứng Pfitzinger. Các sản phẩm nhận được theo phương pháp này có các đặc trưng vật lý hoàn toàn giống với các chất mẫu được tổng hợp bằng sự ngưng tụ trực tiếp giữa các formylindol với axit 2 - metylxinchoninic [9].

Phổ khối lượng của methyl este của axit 2 - (indolyl - 3) vinylxinchoninic (IVa) có các pic tương ứng với số khối của các mảnh chủ yếu theo sơ đồ phân tích sau đây:



Để xác định tính linh động của các nguyên tử hidro α trong các metylindolylvinyl xeton, chúng tôi cũng thực hiện sự ngưng tụ của chúng với isatin trong rượu và sự có mặt của amoniắc (kiềm yếu), nghĩa là trong điều kiện ngưng tụ tương tự của các axetylindol [10]. Chúng tôi đã nhận thấy rằng phản ứng không dừng lại ở sự tạo thành các dẫn xuất Oxindol trung gian mà dẫn tới sự tạo thành sản phẩm cuối cùng - axit 2 - (indolyl - 3) vinylxinchoninic (IVa):



Kết luận này được chứng minh bởi các dữ kiện của phân tích định lượng nguyên tố, phổ hồng ngoại và các tính chất vật lý khác của hợp chất nhận được

PHẦN THỰC NGHIỆM

Các hợp chất IIa và IIc nhận được theo phương pháp [3]. Hợp chất IIb nhận được bằng con đường tương tự, t_{nc}° 160 - 161°C (từ rượu - nước). phân tích (%): C - 78,51; H - 6,15; N - 7,05. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$. Tính (%): C - 78,39; H - 6,53; N - 7,04. Phổ hồng ngoại (ghi trên máy «UR - 20» ở dạng mỡ va-dơ-lin) (cm^{-1}): 3230 (νNH), 1640 (νCO), 960 và 750 ($\delta_{\text{trans}} - \text{CH} = \text{CH} -$)

2 - (Indolyl - 3) - 4 - (indolyl - 3) vinylquinolin (III).

Hỗn hợp của 2 mmol azometin (I) và 2 mmol metylindolylvinylxeton (II) trong 5ml axit axetic và 1 giọt axit sunfuric đặc được khuấy trộn suốt 3-4 giờ ở nhiệt độ 40-50°C. Kết tủa tách ra được lọc, rửa bằng nước, để khô ngoài không khí và có thể được kết tinh từ rượu. Kết quả được dẫn ra ở bảng 1.

Bảng 1: Các chất loại 2 - (indolyl-3) - 4-(indolyl-3) - vinylquinolin (III)

Chất	R	R'	R ²	t _{nc} , °C	Phân tích, %			Tinh, %			Hiệu suất %
					C	H	N	C	H	N	
III _a	H	H	H	249-250	83,98	5,12	10,73	84,16	4,93	10,91	32
III _b	H	H	CH ₃	253-254	84,04	5,35	10,27	84,21	5,26	10,53	31
III _c	C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	226-227	85,57	5,52	8,58	85,89	5,26	8,84	36
III _d	C ₆ H ₅ CH ₂	H	CH ₃	243-244	85,63	5,74	8,69	85,89	5,52	8,59	31

Các axit 2-(indolyl-3) vinylxinchonin (IV).

Đun sôi trong suốt 35-40 giờ hỗn hợp của 5 mmol metylindolylvinyl xeton (II) và 5 mmol isatin trong 20 ml dung dịch NaOH 33%. Làm lạnh, pha loãng bằng 20ml nước. Lọc. Axit hóa nước lọc bằng axit axetic 50% đến môi trường trung tính. Một lần nữa lọc bỏ cặn bã. Nước lọc được tiếp tục axit hóa bằng axit axetic đến môi trường axit. Để yên qua đêm. Kết tủa tách ra có màu vàng da cam được lọc hút, rửa bằng nước và làm khô trong không khí. Có thể kết tinh lại từ dimetylformamit. Kết quả ghi ở bảng 2.

Bảng 2: Các axit 2-indolylvinylxinchonin (IV)

Chất	R ¹	R ²	t _{nc} , °C	t _{nc} theo tài liệu [9]	Hiệu suất %
IV _a	H	H	265 - 266	265 - 266	50
IV _b	H	CH ₃	250 - 251	250 - 251	54
IV _c	C ₆ H ₅ CH ₂	H	230 - 231	230 - 231	38

Ngưng tụ của metyl (indolyl-3) vinyl xeton với isatin trong rượu và amoniác

Hỗn hợp 5 mmol metyl (indolyl-3) vinyl xeton (IIa) và 5 mmol isatin trong 15ml rượu và 5ml dung dịch amoniác đặc được khuấy trộn suốt 20 giờ ở 30-40°C. Kết tủa màu vàng tách ra được lọc hút, rửa bằng nước và bằng rượu, để khô ngoài không khí. Có thể kết tinh lại từ axeton hoặc từ dimetylformamit. Nhận được sản phẩm với hiệu suất 26%, t_{nc} = 265 - 267°C. Theo tài liệu [9], t_{nc} = 265 - 266°C. Phổ hồng ngoại (ghi trên máy «UR-20» ở dạng mỡ và -dơ-lin): 3390 (νNH), 3200 (νOH), 1650 (νCOOH), 945 và 740cm⁻¹ (δ trans-CH=CH-). Phân tích (%): C-76,10; H=4,42; N-8,69. C₂₀H₁₄N₂O₃. Tinh (%): C - 76,43; H - 4,45; N - 8,91.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R.V.Order, H.G.Lindwai «J.Org.Chem», 1945, 10, 128
2. С.В. Цукерман, В.М. Никитченко, А.И. Бугай, В.Ф. Лаврушин ХГС 1969, №2, 268.
3. А.А. Семенов, К.И. Кучкова, Е.П. Стынгач, ХГС, 1970, №8, 1066.

4. В.Н. Ераксина, Л.Б. Шагалов, Н.Н. Суворов. ХГС, 1975, №9, 1527
5. А. Л. Гершунс, А.А. Везубова, Л. М. Птягина, З. М. Нартова. ХГС, 19985, №11, 1525
6. Nguyễn Minh Thảo, Đặng Như Tại, Nguyễn Đình Triệu, Sômcôt MăngnoMêch, Đinh Văn Kha « Tạp chí hóa học », 1986, 24, №2, 23.
7. Nguyễn Minh Thảo, Phạm Văn Cường, Lê Trọng Huệ, Trương Như No « Tạp chí hóa học » 1983, 21, №3, 27.
8. А.Н. Кост, М.А. Юровская, Нгуен Минь Тхао. ХГС, 1975, №11, 1512
9. Nguyễn Minh Thảo, Nguyễn Đình Triệu, Sômcot MăngnoMêch, Nguyễn Anh Tuấn « Tạp chí hóa học », 1985, 23, №3, 9.
10. Nguyễn Minh Thảo, Nguyễn Đình Triệu, Sômcôt MăngnoMêch, Bùi Quang Tùng « Tạp chí hóa học », 1986, 24, №4, 7.

NGUYEN MINH THAO

SOME REACTIONS OF ANALOGS OF CHALCONES CONTAINING THE INDOLE NUCLEUS

A series of the 2-indolyl-4-indolylvinylquinolines was prepared by reaction of the methylindolylvinylketones with indolidenanilines. By using of pfitzinger reaction of the methylindolylvinylketones, has been synthesized. The series of the 2-indolylvinylcinchoninic acid. The condensation of the methylindolylvinylketone with isatin in alcohol and ammoniac has given 2-indolylvinylcinchoninic acid.

IBộ môn Hóa Hữu cơ, Khoa Hóa, ĐHTH Hà Nội.

(Tiếp theo trang 35)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đình Triệu, Nguyễn Minh Thảo, Trần Hữu Phấn
Tạp chí Hóa học số 2, tr. 9 (1985), số 3, tr. 18 (1986)
2. Nguyễn Đình Triệu, Hà Thị Diệp, Lại Thị Kim Dung, Tạp chí Hóa học số 4
tr. 31 (1988)
3. H. BUDZIKIEVICZ, C. DIERASSI, D.VILLIAM
Interpretation of mass spectra of organic compounds

NGUYEN DINH TRIEU, HA THI DIEP, LAI THI KIM DUNG

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF FORMAZANE.

IX— INTERPRETATION OF MASS SPECTRUM OF FORMAZANE COMPOUNDS

Interpretations of mass spectra of 3-phenyl, 3-pyrolyl, and 3-furyl-1,5-diaryl formazane are given.

Địa chỉ tác giả: Khoa Hóa, ĐHTH Hà Nội.