

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Khả Kế (chủ biên), Võ Văn Chi, Vũ Văn Chuyên, Phan Nguyên Hồng, Trần Hợp, Lợi, Cây cỏ thường thấy ở Việt Nam, Tập 6, 24, NXB KHKT, Hà nội 1978.
2. Võ Văn Chi, Dương Đức Tiến, Phân loại học thực vật (Thực vật bậc cao), tr. 165, n. học và THCN 1978.
3. Lê Viết Hùng, luận án phó tiến sĩ, trường ĐHTH Hà nội, 1990.
4. H. U. Daeniker, A. R. Hochstetler, K. Kaiser and G. C. Kitchens, J. Org. Chem. 37 6-8 (1972).
5. I. Takashi, Y. Toru, Y. Toshio, Jpn. Kokai Tokuyo Koho, 79,154, 740, 06 Dec, 1979 Chem. Abstr. 93, 8333b (1980).
6. C. D. Nenitsescu and A. T. Balaban, in G. A. Olah, Friedel Crafts and related reactions III/2, 1033, Interscience publishers, New York-London-Sydney 1964.

*Le Viet Hung, Tran Thu Huong, Phan Tong Son*

### CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE ACETYLATION REACTION OF $\alpha$ - CEDRENE ISOLATED FROM DACRYDIUM OIL OF VIETNAM

Acetylation reactions of  $\alpha$  - cedrene with acetic anhydride in using of polyphosphoric acid or anhydrous zinc chloride as a catalyst were carried out. The complex reaction products were analysed by means of the technique of combined gas-chromatography-mass spectrometry (GC-MS). In using acetic anhydride-zinc chloride system a higher yield of acetylcedrenes was obtained.

*Bộ môn HHC -ĐHTH Hà Nội*

*Nhận ngày 1-12-1991*

## TẠP CHÍ KHOA HỌC № 1 - 1991

*Nguyễn Hữu Định \*, Lưu Văn Bôi*

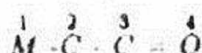
### KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG HAI CHIỀU CỦA CÁC HỢP CHẤT CÓ THỦY NGÂN

Khả năng phản ứng hai chiều của các hợp chất hữu cơ thường gắn liền với hiện tượng biến đổi, thí dụ etyl axeto-axetat tồn tại ở dạng hỗn hợp keto-enol



do đó có khả năng phản ứng ở dạng keto hoặc enol.

Nhưng hợp chất cacbonyl có nguyên tử kim loại ở vị trí  $\alpha$  đối với nhóm chức



ở khả năng phản ứng hai chiều, tức là phản ứng có thể xảy ra ở vị trí 1-2, không có sự chuyển dịch trung tâm phản ứng, hoặc xảy ra ở vị trí 1-4, có sự chuyển dịch trung tâm phản ứng.

A. N. Nesmenhianov và những người cộng tác [1] đã nghiên cứu các anđehyt và xeton thế thủy ngân như thủy ngân clorua axetanđehyt và thủy ngân clorua axeton, đã xác nhận những hợp chất này không tồn tại ở dạng hơ biến xetonenol



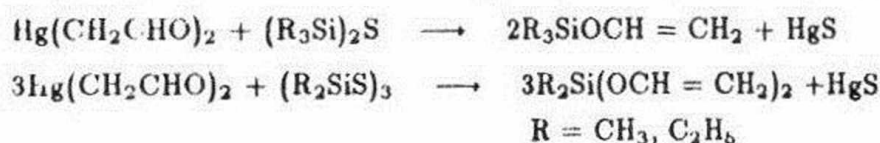
nhệt độ thường các hợp chất này bền vững đối với dung dịch kali pemanganat, chứng tỏ sự ổn định của dạng enol. Do đó ở đây khả năng phản ứng hai chiều không phải do sự hơ biến của các hợp chất ban đầu gây nên. Theo nesmenhianov do liên kết kim loại - cacbon M-C có độ phân cực rất lớn, nên có thể tạo thành hệ thống liên hợp giữa liên kết đôi của nhóm cacbonyl với liên kết đơn M-C, và khi tham gia phản ứng có thể xảy ra sự chuyển dịch trung tâm phản ứng.



Chính là nguyên nhân gây ra khả năng phản ứng hai chiều của các hợp chất có kim loại này.

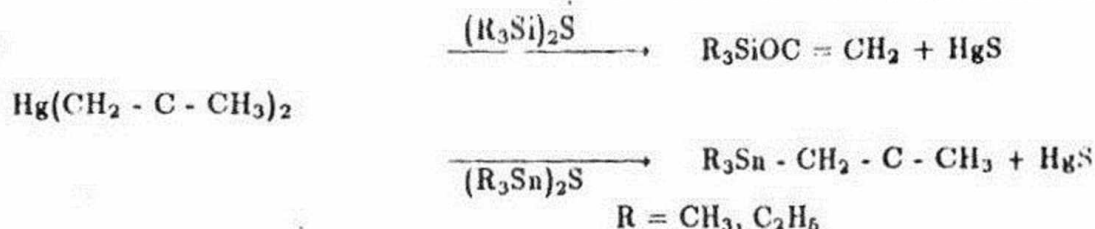
Trong công trình này chúng tôi nghiên cứu khả năng phản ứng hai chiều của các anđehyt, xeton và este thế thủy ngân khi cho tác dụng với các sunfua dialkyl, trialkyl silic và thiếc.

Khi cho thủy ngân bis-axetanđehyt tác dụng với sunfua bis-tri-alkylsilic và hexaalkyltrisiltian, phản ứng xảy ra với sự chuyển dịch trung tâm phản ứng và thu được sản phẩm là các vinyloxysilan



Phản ứng được tiến hành bằng cách đun hồi lưu hỗn hợp phản ứng trong ete khoảng 3-4 giờ. Sau đó bỏ kết tủa HgS, thu được sản phẩm bằng cách cất. Hiệu suất đạt 60%. Quang phổ IR của sản phẩm trong miền  $1635-1650 \text{ cm}^{-1}$  theo dõi thấy vạch hấp thụ mạnh, ứng với dao động hóa trị của liên kết đôi C=C.

Phản ứng của thủy ngân bis-axeton với sunfua bis-tri-alkylsilic trong dung môi benzen, đun hồi lưu 3-4 giờ thì xảy ra sự chuyển dịch trung tâm phản ứng. Trong những điều kiện tương tự sunfua bis-tri-alkyl thiếc phản ứng xảy ra không có sự chuyển dịch trung tâm phản ứng [2].

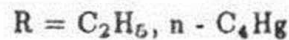


Trong quang phổ IR những sản phẩm của silic theo dõi thấy vạch hấp thụ mạnh trong miền  $1635-1650 \text{ cm}^{-1}$ , ứng với dao động hóa trị của liên kết đôi C=C. Còn sản phẩm của thiếc theo dõi thấy vạch hấp thụ mạnh trong miền  $1680 \text{ cm}^{-1}$ , ứng với dao động hóa trị của nhóm cacbonyl trong este.

Sự tác dụng của methyl thủy ngân bis-axetat với sunfua bis-trimethylsilic thì tùy thuộc vào điều kiện tiến hành phản ứng mà thu được những sản phẩm khác nhau. Khi tiến hành phản ứng trong dung môi không phân cực như benzen, phản ứng xảy ra với sự chuyển dịch trung tâm phản ứng. Quang phổ IR của sản phẩm theo dõi thấy vạch hấp thụ mạnh ở tần số  $1662 \text{ cm}^{-1}$  ứng với dao động hóa trị của liên kết đôi C=C. Khi tiến hành phản ứng trong dung môi phân cực như điofuran, phản ứng xảy ra không có sự chuyển dịch trung tâm phản ứng. Quang phổ IR của sản phẩm theo dõi thấy vạch hấp thụ mạnh ở tần số  $1715 \text{ cm}^{-1}$  ứng với dao động hóa trị của nhóm cacbonyl trong este.



Phản ứng của metyl thủy ngân bis-axetat với các sunfua trialkyl và dialkyl thiếc trong dung môi trơ như benzen và toluen thì không có sự chuyển dịch trung tâm phản ứng [3].



Trong tự metyl thủy ngân halogenua axetat phản ứng với các sunfua dialkyl thiếc, thu được các sản phẩm metyl halogen dialkyl thiếc axetat với hiệu suất 70-90% [3].



Quang phổ IR của các sản phẩm metyl trialkyl, metyl dialkyl thiếc axetat cũng như m halogen dialkyl thiếc axetat theo dõi được vạch hấp thụ mạnh trong miền  $1710-1740 \text{ cm}^{-1}$  với dao động hóa trị của nhóm cacbonyl trong các este.

Sản phẩm của phản ứng giữa các aldehyt và xeton thế Hg ở vị trí  $\alpha$  với các sunfua hữu cơ của silic và thiếc

Số thứ tự	Hợp chất	Hiệu suất %	Nhiệt độ sôi $^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Quang phổ IR $\text{cm}^{-1}$		Tài liệu Tham khảo
						C=C	C=O	
1	$\text{Me}_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$	60	73-75/760	1,3905	0,7754	1640		[4]
2	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$	59	109-111/760	1,4060	0,8768	1640		[4]
3	$\text{Et}_3\text{SiOCH}=\text{CH}_2$	64	52-53/20	1,4571	0,8306	1642		[4]
4	$\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	64	88-90/760	1,3984	0,7870	1650		[5]
5	$\text{Et}_3\text{SiOC}(\text{CH}-3)=\text{CH}_2$	70	108-110/45	1,4305	0,8340	1640		[5]
6	$\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_2$	67	68-72/170	1,4130	0,8832	1662		[5]
7	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{COOCH}_3$	65	70-73/120	1,4137	0,8836	1735		[6]
8	$\text{Et}_3\text{SnCH}_2\text{COCH}_3$	68	85-86/3	1,4990	1,2870	1682		[6]
9	$\text{Et}_3\text{SnCH}_2\text{COOCH}_3$	69	77-79/3	1,4842	1,2896	1720		[6]
10	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{COOCH}_3$	74	119-122/1,5	1,4811	1,1560	1716		[6] [2]
11	$\text{Et}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{COOCH}_3)_2$	78	108-109/1,5	1,4937	1,3809	1720		[3]
12	$\text{Et}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	78	99-100/1,5	1,5280	1,5500	1710		[3]
13	$\text{Et}_2\text{Sn}(\text{Br})\text{CH}_2\text{COOCH}_3^*$	78	98-100/1,5			1725		[3]
14	$\text{Et}_2\text{Sn}(\text{I})\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	66	108-110/1,5	1,5392	1,7880	1720		[3]
15	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{COOCH}_3)_2$	92	143-144/1,5	1,4980	1,2810	1735		[3]
16	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	92	129-130/1,5	1,5173	1,3740	1710		[3]
17	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Br})\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	78	133-134/1,5	1,5293	1,5210	1730		[3]
18	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{I})\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	73	139-140/1,5	1,5305	1,5790	1730		[3]

\* Điểm chảy  $48-49^{\circ}\text{C}$

## KẾT LUẬN

Xác định khả năng phản ứng hai chiều của các hợp chất cacbonyl thế Hg ở vị trí thì phụ thuộc vào cấu tạo của các chất tham gia phản ứng cũng như những điều kiện tiến hành phản ứng.

Sự tác dụng của các hợp chất cacbonyl thế Hg ở vị trí  $\alpha$  với các sunfua hữu cơ của silic và thiếc là phương pháp thuận lợi để điều chế các đồng phân O-M và C-M của các hợp chất cơ kim (Si, Sn)

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. N. Nesmeyanov, I. F. Lutsenko., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 69, 707 (1948).
2. Nguyễn Hữu Định, V. S. Faiber, Yu. I. Baukov, I. F. Lutsenko., Zh. Obshch. Khim. 38, 191 (1968).
3. Nguyễn Hữu Định, I. Yu. Belavin, G. S. Burlachenko, Yu. I. Baukov, I. F. Lutsenko., Zh. Obshch. Khim, 39, 2315 (1969).
4. A. H. Nesmeyanov, I. F. Lutsenko, V. A. Bratzev., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 128, 551 (1959).
5. I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, O. V. Dudukina, E. N. Kramarova., I. Organometal. Chem. 11, 35-48 (1968)
3. S. V. Ponomarev, Yu. I. Baukov, I. F. Lutsenko., Zh. Obshch. Khim., 34, 1938 (1964).

*Nguyễn Hữu Định, Lưu Văn Bội*

### THE DOUBLE REACTION CAPACITY OF SOME DERIVATIVES OF MERCURY

The double reaction capacity of the  $\alpha$ -mercuric substituted aldehydes and ketones in its reaction with the organic sulfides of tin and silicium has been studied.

Bộ môn HHC -DHTH Hà Nội

Nhận ngày 1-12-1990