

## TỔNG HỢP MỘT SỐ DẪN XUẤT CÓ CHỨA PHÔT PHO CỦA CHALCON

Nguyễn Quyết Tiến<sup>1</sup>, Petnehazy Imre<sup>2</sup>

1. Viện Hoá học - Trung tâm KHTN & CNQG.

2. Khoa Hoá - Đại học Kỹ thuật Budapest - Hungary.

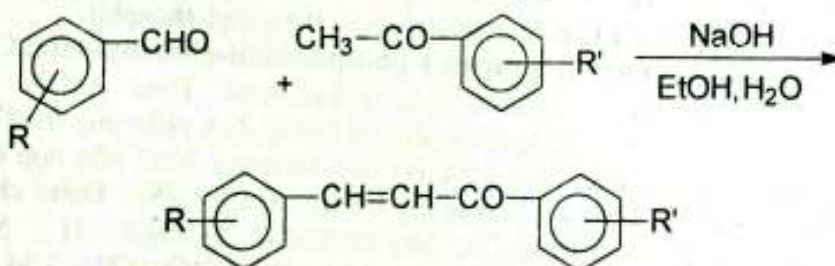
**Summary:** Phosphoro-organic compounds more and more are used in the human life, e. g. in the protection of plants, in the treatment of human diseases and in the industrial branches. The  $\gamma$ -keto-phosphonate compounds are such compounds. They are prepared by phosphite reactions.

**Keywords:** Chalcon,  $\gamma$ -keto-phosphonat.

1. MỞ ĐẦU: Tầm quan trọng của các hợp chất hữu cơ phốt pho trong những năm gần đây ngày càng tăng một phần là do chúng được sử dụng ngày càng nhiều trong thực tế như: thuốc bảo vệ thực vật, các tenzit, chất dẻo,... mặt khác chúng đóng vai trò hết sức quan trọng trong các cơ thể sống.[1, 2, 3, 4, 5]. Để tìm ra những hợp chất hữu cơ phốt pho mới chúng tôi đã tổng hợp được một số hợp chất  $\gamma$ -keto-phosphonat bằng các phản ứng phosphit.

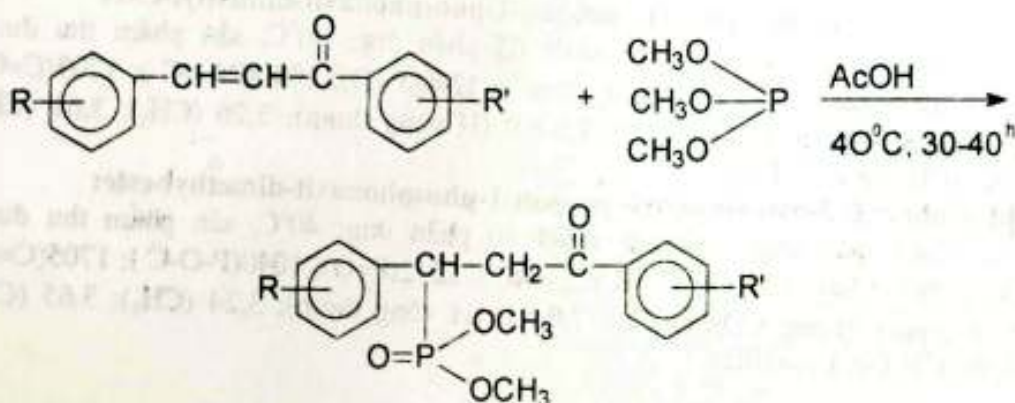
### 2. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP:

Về mặt hoá học các hợp chất Chalcon có thể điều chế tương đối dễ dàng bằng phản ứng ngưng tụ của lớp chất Acetophenon và Benzaldehyt trong ethanol và môi trường kiềm.



Ở đó: R và R' ở các vị trí p hoặc m.

Từ những Chalcon thu được bằng cách cho phản ứng với trimethyl-phosphit  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$  trong dung môi AcOH ở nhiệt độ  $40^\circ\text{C}$  thời gian phản ứng từ 30-40 giờ thu được 5 hợp chất  $\gamma$ -keto-phosphonat tương ứng, phương trình phản ứng như sau:



Các sản phẩm được xác định cấu trúc bằng phổ IR, <sup>1</sup>H-NMR và các hằng số vật lý khác.

### 3. PHẦN THỰC NGHIỆM:

Để kiểm tra quá trình phản ứng chúng tôi sử dụng sắc ký lớp mỏng (SKLM). Bản mỏng: Meck-DC Alufolien Kieselgel 60F-254, độ dày: 0,2 mm, hệ chạy: Benzen:Axêton = 8: 2(v/v).

Phổ IR được ghi trên máy SPERCORD - 75. Phổ <sup>1</sup>H-NMR được ghi trên máy PERKIN ELMER R-12.

3.1. CÁC HỢP CHẤT CHALCON: Chúng tôi đã tổng hợp được 2 hợp chất Chalcon còn những hợp chất Chalcon khác được sử dụng từ các nguồn cung cấp khác.

\*. **4,4-Dichlor-chalcon:** Vừa khuấy vừa nhỏ giọt từ từ 15,4g (0,1mol) p-chlor-acetophenon trong 1 giờ ở 40°C vào hỗn hợp 14,1g (0,1mol) p-chlor-benzaldehyt, 5,4g (0,13mol) NaOH, 50 ml H<sub>2</sub>O và 70 ml EtOH 96°. Khuấy ở nhiệt độ phòng 6 giờ, dịch phản ứng được để qua đêm trong tủ lạnh sau đó đem lọc lấy tủa và kết tinh lại trong hỗn hợp MeOH:Axêton (1:1). Sản phẩm thu được 20,7g(79,3%) tinh thể không màu có điểm nóng chảy 153-155°C. IR  $\nu_{max}$ (cm<sup>-1</sup>): 1622(C=C thơm); 1648(C=C olefin); 1711(C=O). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  (ppm), (trong CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): 7,0-8,0(H vòng thơm); 5,62 và 5,75 (2H của olefin).

\*. **4,4-Dimethyl-chalcon:** Phản ứng được thực hiện như phản ứng trên, sản phẩm thu được 22,8g(96,6%), điểm chảy: 108-110°C; IR: IR  $\nu_{max}$ (cm<sup>-1</sup>): 1627(C=C thơm); 1645(C=C olefin); 1709(C=O). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  (ppm), (trong CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): 7,0-8,0(H vòng thơm); 5,6 và 5,72 (2H của olefin), 2,26 và 2,34 (CH<sub>3</sub>).

3.2. CÁC HỢP CHẤT  $\gamma$ -KETO-PHOSPHONAT: Chúng tôi đã tổng hợp được 6 hợp chất  $\gamma$ -keto-phosphonat đi từ các Chalcon thích hợp và trimethyl-phosphit.

\*. **3-phenyl-3-oxo-1-(4-methylphenyl)- propan-1-phosphonaxit-dimethyl-este:** Các chất tham gia phản ứng gồm 4,54g (0,02mol) 4-methyl-chalcon, 15ml AcOH, 3,81ml (3,72g=0,03mol) trimethyl-phosphit vào bình cầu 100ml khuấy dịch phản ứng ở 40°C trong 35 giờ. Đuổi kiệt dung môi, sản phẩm thô được kết tinh lại trong 20ml hỗn hợp ête: ête-petrol (1:1) sản phẩm sạch thu được 6g là tinh thể không màu (90,4%). Điểm chảy: 58-60°C; IR  $\nu_{max}$ (cm<sup>-1</sup>): 1240(P=O); 1040(P-O-C); 1700(C=O). <sup>1</sup>H-NMR: <sup>1</sup>H - NMR:  $\delta$  (ppm), (trong CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): 7,0-8,0 (H vòng thơm); 3,28 (CH<sub>2</sub>); 3,63 (CH); 3,34 và 3,58 (CH<sub>3</sub>O); J<sub>PH</sub><sup>3</sup>=12Hz.

Các  $\gamma$ -keto-phosphonat khác được tổng hợp như phản ứng trên.

\*. **3-(4-methyl-phenyl)-3-oxo-1-phenyl- propan-1-phosphonaxit-dimethyl-este:**

Thời gian phản ứng: 40 giờ, nhiệt độ phản ứng: 40°C, sản phẩm thu được: 6,2g(93,4%), điểm chảy: 91-92°C. IR  $\nu_{max}$ (cm<sup>-1</sup>): 1241(P=O); 1040(P-O-C); 1708(C=O). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  (ppm), (trong CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): 7,0-8,0 (H vòng thơm); 3,26 (CH<sub>2</sub>); 3,59 (CH); 3,36 và 3,56 (CH<sub>3</sub>O); J<sub>PH</sub><sup>3</sup>=11Hz.

\*. **3-phenyl-3-oxo-1-(4-chlor-phenyl)- propan-1-phosphonaxit-dimethyl-este:**

Thời gian phản ứng: 30 giờ, nhiệt độ phản ứng: 40°C, sản phẩm thu được: 6,9g(97,9%), điểm chảy: 95-97°C. IR  $\nu_{max}$ (cm<sup>-1</sup>): 1240(P=O); 1040(P-O-C); 1703(C=O). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  (ppm), (trong CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): 7,0-8,0 (H vòng thơm); 3,26 (CH<sub>2</sub>); 3,61 (CH); 3,29 và 3,60 (CH<sub>3</sub>O); J<sub>PH</sub><sup>3</sup>=10Hz.

\*. **3-(4-chlor-phenyl)-3-oxo-1-phenyl- propan-1-phosphonaxit-dimethyl-este:**

Thời gian phản ứng: 33 giờ, nhiệt độ phản ứng: 40°C, sản phẩm thu được: 7,0g(99,3%), điểm chảy: 126-127°C. IR  $\nu_{max}$ (cm<sup>-1</sup>): 1242(P=O); 1040(P-O-C); 1705(C=O). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  (ppm), (trong CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): 7,0-8,0 (H vòng thơm); 3,24 (CH<sub>2</sub>); 3,65 (CH); 3,34 và 3,58 (CH<sub>3</sub>O); J<sub>PH</sub><sup>3</sup>=10Hz.

\*. **3-(4-methyl-phenyl)-3-oxo-1-(4-methyl-phenyl-propan-1-phosphonaxit-dimethyl-este:**

Thời gian phản ứng: 38 giờ, nhiệt độ phản ứng: 40°C, sản phẩm thu được: 5,0g(72,5%), điểm chảy: 80-82°C. IR  $\nu_{max}(cm^{-1})$ : 1240(P=O); 1040(P-O-C); 1700(C=O).  $^1H-NMR$ :  $\delta$  (ppm), (trong  $CD_3COCD_3$ ): 7,0-8,0 (H vòng thơm); 3,26 ( $CH_2$ ); 3,62 (CH); 3,31 và 3,68 ( $CH_3O$ );  $J^3_{PH}=12Hz$ .

\*. **3-(4-chlor-phenyl)-3-oxo-1-(4-chlor-phenyl-propan-1-phosphonaxit-dimethyl-este:**

Thời gian phản ứng: 38 giờ, nhiệt độ phản ứng: 40°C, sản phẩm thu được: 2,6g(81%), điểm chảy: 76-78°C. IR  $\nu_{max}(cm^{-1})$ : 1240(P=O); 1040(P-O-C); 1705(C=O).  $^1H-NMR$ :  $\delta$  (ppm), (trong  $CD_3COCD_3$ ): 7,0-8,0 (H vòng thơm); 3,30 ( $CH_2$ ); 3,64 (CH); 3,33 và 3,62 ( $CH_3O$ );  $J^3_{PH}=11Hz$ .

#### 4. KẾT LUẬN:

Chúng tôi đã tổng hợp được 2 hợp chất Chalcon làm chất đi ban đầu cho phản ứng tổng hợp các chất các hợp chất  $\gamma$ -keto-phosphonat và 6 hợp chất  $\gamma$ -keto-phosphonat đã được điều chế bằng phản ứng phosphit cho hiệu suất tương đối cao ( có những phản ứng xảy ra gần như hoàn toàn ), đó là những hợp chất mới cần được nghiên cứu tiếp về hoạt tính sinh học của nó

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. McConnel, R.L; Coover, H.W.Jr., J. Am. Chem. Soc. 79,1961(1957).
2. Maruszewska,E.; Wieczorkowska; Michalski, J.; J. Org. Chem. 23, 1886(1958), Roczniki. Chem. 33, 405(1959).
3. Petrov,K.A.; Makljaev, F. L.; Bliznjuk, N. K., Zsum. Obscs. Khim.30 ,1608(1958).
4. Spring, B.; Haake, P., J. Org. Chem. 41 , 1165(1976).
5. Sturtz, G.; Bull. Soc. Chim. Fr.; 1964 , 2333.