

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۲۷۷



دانشگاه بیرجند

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان:

واکنش های سه جزئی آلکیل ایزوسیانیدها، استرهای

استیلنی و ۲،۳-فتالازین-۱،۴-دی آن

استاد راهنما:

دکتر عباسعلی اسماعیلی

استاد مشاور:

دکتر محمد علی ناصری

نگارش:

رضا میرشاهی

تابستان ۱۳۸۵

۱۳۸۶ / ۱ / ۱۰

۱۰۳۷۶۱

صور تجلسه دفاع پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای رضا میرشاهی شماره دانشجویی: ۸۲۱۰۹۰۰۶ رشته: شیمی گرایش: آلی تحت عنوان: "واکنش های سه جزیی آلکیل ایزوسیانیدها، استرهای استیلنی و ۳و۲-فتالایزین - او۴دی ان"

که در تاریخ ۸۵/۶/۲۹ با حضور هیات محترم داوران در دانشگاه بیرجند- دانشکده علوم برگزار گردید به شرح زیر است:

قبول (با درجه: بسیار امتیاز ۱۷/۵) دفاع مجدد مردود


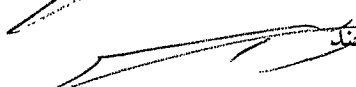


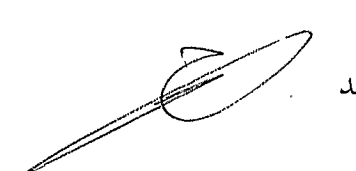
۱- عالی (۱۸-۲۰)

۲- بسیار خوب (۱۶-۱۷/۹۹)

۳- خوب (۱۴-۱۵/۹۹)

۴- قابل قبول (۱۲-۱۳/۹۹)

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
-----------------	--------------------	-----------	-------

۱- استاد راهنما	دکتر عباسعلی اسماعیلی	دانشیار دانشگاه بیرجند	
۲- استاد مشاور	دکتر محمد علی ناصری	استادیار دانشگاه بیرجند	
۳- استاد مدعو	دکتر سارا سبحانی	استادیار دانشگاه بیرجند	
۴- استاد مدعو	دکتر رحیم حکمت شعار	دانشیار دانشگاه الزهرا	
۵- نماینده تحصیلات تکمیلی دکتر معصومه جعفرپور	استادیار دانشگاه بیرجند		

کلیه حقوق اعم از چاپ و تکثیر، نسخه برداری،
اقتباس و... از پایان نامه کارشناسی ارشد یا رساله
دکتری برای دانشگاه بیرجند محفوظ است. نقل
مطالب با ذکر مأخذ بلامانع است.

تقدیم به همسر م که سزاوار خوبیهاست

اکنون که با یاری و عنایت خداوند متعال این توفیق حاصل شده است، که یکی دیگر از دوره های تحصیل علم و ادب را با موفقیت به پایان برسانم، لازم است تا قدردان زحمات عزیزانی باشم که در این راه مرا یاری رسانده اند.

از استاد ارجمندم جناب آقای دکتر عباسعلی اسماعیلی که راهنمایی اینجانب را به عهده گرفتند و مرا در پیمودن این راه یاری نمودند، صمیمانه تشکر می کنم. از جناب آقای دکتر محمدعلی ناصری که سمت استاد مشاور مرا داشتند کمال تشکر را دارم. از جناب آقای دکتر حکمت شعار که زحمت مطالعه پایان نامه و شرکت در جلسه دفاعیه اینجانب را قبول کردند سپاسگزارم.

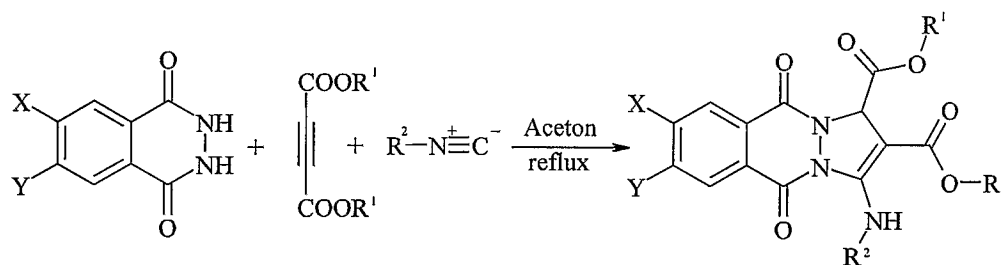
از اساتید بزرگوار گروه شیمی، آقایان دکتر سبحان منش، دکتر حقیقی، دکتر رئیسی دکتر رضایی، دکتر حسینی، خانم دکتر صادقی، خانم دکتر سبحانی، خانم دکتر جعفرپور و دیگر اساتید محترم این دانشگاه که افتخار آموختن علم و معرفت در محضرشان را داشته ام تشکر و قدردانی می کنم.

از مسئولین و کارکنان بخش شیمی دانشکده علوم دانشگاه بیرجند، آقای مهندس قاسمی و خانم سلیمی که در طول این دوره همکاری بسیار صمیمانه و نزدیکی را با من داشتند بی نهایت سپاسگزارم.

از دوستان عزیزم، آقایان: اسماعیل بزرگی، سعید امینی، محمد رضایی، حمید وصالی پور، امید قرقانی، مسلم جهانی، علیرضا اکبرزاده، علی سازگار، حبیب محمدی، سعید صحرایی و خانم ها: ابراهیمی، دوستی، خسروی، همتی، شیخ زاده و کلیه دانشجویان کارشناسی ارشد دانشگاه بیرجند که مرا یاری رسانده اند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

چکیده:

واکنش های چند جزئی ابزار نیرومندی را برای سنتز یک مرحله ای ترکیبات آلی فراهم کرده است. در این تحقیق واکنش سه جزئی شامل ترکیبات ۲ و ۳- دی هیدرو-فتالازین-۱-او، ۴-دی اون، آلکیل ایزوسیانید و دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات با هم وارد واکنش شده و پیرازولو [b-۱,۲] فتالازین های پر استخلاف را با بازده خوبی تولید می کنند. اساس این واکنش بر پایه تشکیل ابتدایی حدواسط ایزوسیانید و ترکیب استیلنی است که با ۲ و ۳- دی هیدرو-فتالازین-۱-او ۴-دی اون متحمل واکنش حلقه زایی می شود.



فهرست مطالب

علائم اختصاری.....ج

فصل اول:

روشهای سنتز مشتقات ۱H-پیرازولو[۱,۲-b]فتالازین - ۵ و ۱۰- دی اون

۱-۱ مقدمه ۲

۱-۲ سنتز ۱۳ و ۱۳- دی آلکیل - ۲ و ۳ و ۴ و ۱۳- ترا هیدرو- ۱H- ایندازولو [۱,۲-b] فتالازین -

۶ و ۱۱- دی اون ۴

۱-۳ سنتز ۳- دی اتیل آمینو- ۱ و ۲- تری آلکیل- ۱H- پیرازولو[۱,۲-b] فتالازین - ۵ و ۱۰- دی

اون ۵

۱-۴ سنتز [۵,۶] بنزا- ۳a, ۷a- دی آزا- ۳- کربوکسیل ایندان- ۴ و ۷- دی اون - ۱- ان ۶

فصل دوم:

واکنشهای ایزوسیانیید

۱-۲ واکنش ایزوسیانیدها با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات ۱۲

۲-۲ واکنشهای حلقه زایی [۱+۲] ایزوسیانیید با آمین های استیلنی ۱۴

۳-۲ واکنشهای چند جزئی ۱۶

۱-۳-۲ واکنش حلقه زایی [۴+۱] ایزوسیانیید با کینون ۱۸

۲-۳-۲ واکنش پسیرینی ۲۱

۲-۳-۲-۱ سنتز α - هیدروکسی کربوکسامید ۲۲

۲-۳-۲-۲ سنتز α - هیدروکسی آلکیل تترازول ها ۲۳

۲-۳-۲-۳ سنتز α - آسیلوکسی آکریل آمیدها ۲۴

۳-۳-۲ واکنشهای یوگی ۲۴

۲-۳-۲-۴ واکنش های چند جزئی بر پایه ایزوسیانیدها و DMAD ۲۹

فصل سوم:

بخش تجربی و بررسی ساختار طیفی ترکیبات

۱-۳ سنتز یک مرحله ای مشتقات ۱H- پیرازول [۱,۲-b] فتالازین - ۵ و ۱۰- دی اون ۳۸

۲-۳ بحث ۳۹

۳-۳ دستگامها و مواد شیمیایی ۴۱

۴-۳ روش کار عمومی تهیه (۴a-d) ۴۲

- ۴۲..... ۵-۳ روش کار عمومی تهیه (e-n).....
- ۶-۳ اطلاعات طیفی ترکیبات (a-n) (۴a-n)
- ۱-۶-۳ ۱-۳ سیكلوهگزیل آمینو- ۵ و ۱۰- دی اکسو- ۵ و ۱۰- دی هیدرو- ۱H- پیرازولو [۱,۲-b] فتالازین- ۲۱- دی کربوکسیلیک اسید دی متیل استر (۴a)..... ۴۳
- ۲-۶-۳ ۲-۳ ترسیو بوتیل آمینو- ۵ و ۱۰- دی اکسو- ۵ و ۱۰- دی هیدرو- ۱H- پیرازولو [۱,۲-b] فتالازین- ۲۱- دی کربوکسیلیک اسید دی متیل استر (۴b)..... ۴۳
- ۳-۶-۳ ۳-۳ سیكلوهگزیل آمینو- ۵ و ۱۰- دی اکسو- ۵ و ۱۰- دی هیدرو- ۱H- پیرازولو [۱,۲-b] فتالازین- ۲۱- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر (۴c)..... ۴۴
- ۴-۶-۳ ۴-۳ ترسیو بوتیل آمینو- ۵ و ۱۰- دی اکسو- ۵ و ۱۰- دی هیدرو- ۱H- پیرازولو [۱,۲-b] فتالازین- ۲۱- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر (۴d)..... ۴۴
- ۵-۶-۳ ۵-۷ نیترو- ۳- سیكلوهگزیل آمینو- ۵ و ۱۰- دی اکسو- ۵ و ۱۰- دی هیدرو- ۱H- پیرازولو [۱,۲-b] فتالازین- ۲۱- دی کربوکسیلیک اسید دی متیل استر (۴e)..... ۴۵
- ۶-۶-۳ ۶-۸ نیترو- ۳- سیكلوهگزیل آمینو- ۵ و ۱۰- دی اکسو- ۵ و ۱۰- دی هیدرو- ۱H- پیرازولو [۱,۲-b] فتالازین- ۲۱- دی کربوکسیلیک اسید دی متیل استر (۴f)..... ۴۵
- ۷-۶-۳ ۷-۷ نیترو- ۳- ترسیو بوتیل آمینو- ۵ و ۱۰- دی اکسو- ۵ و ۱۰- دی هیدرو- ۱H- پیرازولو [۱,۲-b] فتالازین- ۲۱- دی کربوکسیلیک اسید دی متیل استر (۴g)..... ۴۵
- ۸-۶-۳ ۸-۸ نیترو- ۳- ترسیو بوتیل آمینو- ۵ و ۱۰- دی اکسو- ۵ و ۱۰- دی هیدرو- ۱H- پیرازولو [۱,۲-b] فتالازین- ۲۱- دی کربوکسیلیک اسید دی متیل استر (۴h)..... ۴۶
- ۹-۶-۳ ۹-۷ نیترو- ۳- سیكلوهگزیل آمینو- ۵ و ۱۰- دی اکسو- ۵ و ۱۰- دی هیدرو- ۱H- پیرازولو [۱,۲-b] فتالازین- ۲۱- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر (۴i)..... ۴۶
- ۱۰-۶-۳ ۱۰-۸ نیترو- ۳- سیكلوهگزیل آمینو- ۵ و ۱۰- دی اکسو- ۵ و ۱۰- دی هیدرو- ۱H- پیرازولو [۱,۲-b] فتالازین- ۲۱- دی کربوکسیلیک اسید دی متیل استر (۴j)..... ۴۷
- ۱۱-۶-۳ ۱۱-۷ نیترو- ۳- ترسیو بوتیل آمینو- ۵ و ۱۰- دی اکسو- ۵ و ۱۰- دی هیدرو- ۱H- پیرازولو [۱,۲-b] فتالازین- ۲۱- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر (۴k)..... ۴۷
- ۱۲-۶-۳ ۱۲-۸ نیترو- ۳- ترسیو بوتیل آمینو- ۵ و ۱۰- دی اکسو- ۵ و ۱۰- دی هیدرو- ۱H- پیرازولو [۱,۲-b] فتالازین- ۲۱- دی کربوکسیلیک اسید دی اتیل استر (۴l)..... ۴۷
- ۱۳-۶-۳ ۱۳-۷ نیترو- ۳- سیكلوهگزیل آمینو- ۵ و ۱۰- دی اکسو- ۵ و ۱۰- دی هیدرو- ۱H- پیرازولو [۱,۲-b] فتالازین- ۲۱- دی کربوکسیلیک اسید دی ایزو پروپیل استر (۴m)..... ۴۸

۳-۶-۱۴ اطلاعات طیفی ۸- نیترو ۳- سیکلوهگزیل آمینو- ۵ و ۱۰- دی اکسو- ۵ و ۱۰- دی
هیدرو-¹H- پیرازولو [۱،۲-b] فتالازین-۱ و ۲- دی کربوکسیلیک اسید دی ایزو پروپیل استر (εn)
۴۸.....

۴۹..... نتیجه گیری.....

پیوست

۵۱..... ۱- طیف های ¹H NMR ، ¹³C NMR ، Mass و IR ترکیب (εa)

۵۹..... ۲- طیف های ¹H NMR ، ¹³C NMR ، Mass و IR ترکیب (εd)

۶۶..... ۳- طیف های ¹H NMR ، ¹³C NMR ، Mass و IR ترکیب (εe)

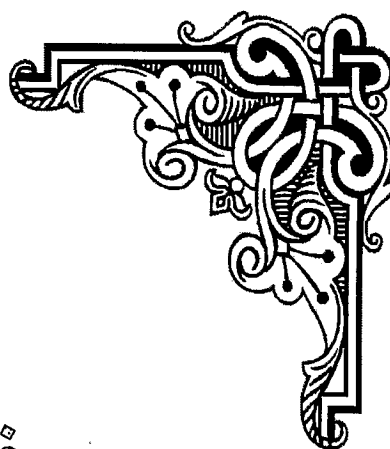
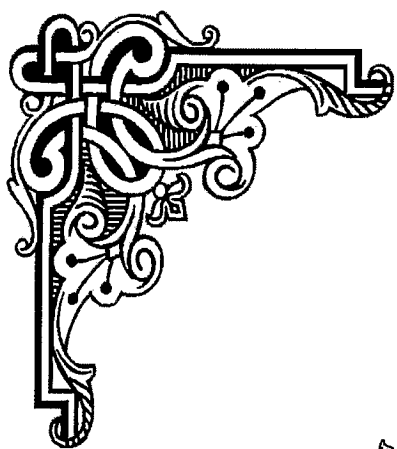
۷۴..... ۴- طیف های ¹H NMR ، ¹³C NMR ، Mass و IR ترکیب (εh)

۸۱..... ۵- طیف های ¹H NMR ، ¹³C NMR ، Mass و IR ترکیب (εm)

۹۰..... مراجع

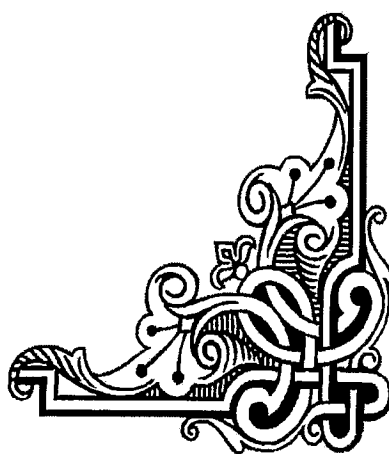
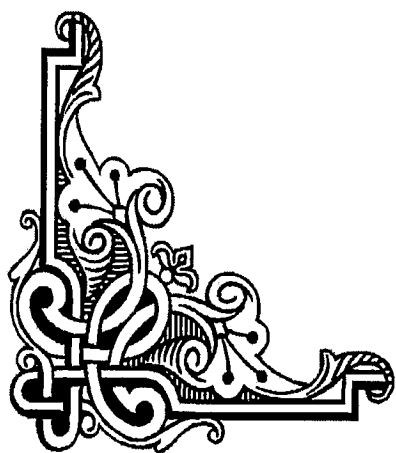
علائم اختصاری:

Ar	aromatic
Cy	cyclohexyl
DEAD	diethylacetylen dicarboxylate
DIAD	diisopropylacetylen dicarboxylate
DMAD	dimethylacetylen dicarboxylate
Et	ethyl
Et ₃ N	triethylamine
EtOH	ethanol
IR	infra red
<i>iso</i> -Pr	isopropyl
MCR	multicomponent reaction
Me	methyl
MeOH	methanol
Mass	mass spectrometry
NBS	N-bromosuccinimide
NMR	nuclear magnetic resonance
<i>t</i> -Bu	t-butyl



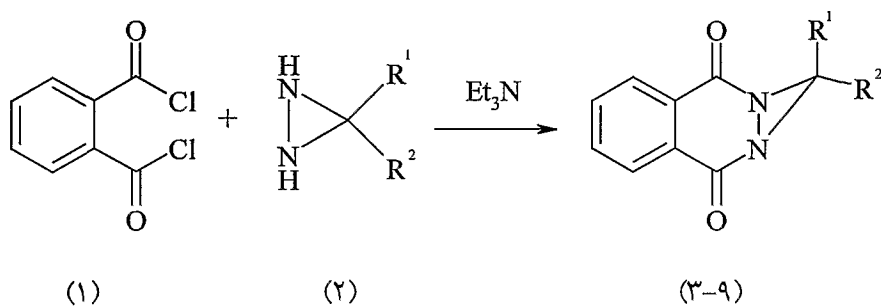
فصل اول

روشهای سنتز مشتقات ۱H-پیرازولو [۱،۲-b] فتالازین - ۵ و ۱۰- دی اون



۱-۱ مقدمه

ترکیبات دارای سیستم های حلقوی به طور گسترده ای در طبیعت یافت می شوند. یک دسته از این ترکیبات مشتقات پیرازول می باشد. در اینجا ما به مطالعه روشهای سنتز مشتقات $H-1$ پیرازولو [۱،۲-b] فتالازین-۵و۱۰-دی اون می پردازیم. در ابتدا به بررسی روشهای سنتز اینگونه ترکیبات اشاره می شود که از نظر نوع استخلاف های روی حلقه پیرازول با هم متفاوت می باشند. در دو روش اول از چند واکنش متوالی برای رسیدن به محصول استفاده شده و مواد مورد استفاده در این واکنش ها نیز گرانتقیمت و کار با آنها دشوار می باشد که از معایب این روشها است. در دو روش اول از ۱-دی آلکیل $H-1$ دی آزیرینو [۱،۲-b] فتالازین-۳و۸-دی اون (۷-۳) به عنوان ماده اولیه استفاده شده که از افزایش فتالویل دی کلراید به محلول اتری از تری اتیل آمین و ۳و۳-دی آلکیل دی آزیریدین تهیه می شود (شمای اوجدول ۱-۱). ۱-آلکیل $H-1$ دی آزیرینو [۱،۲-b] فتالازین-۳و۸-دی اون (۹-۸) از واکنش ۳-آلکیل دی آزیریدین تولید شده در محلول در حضور اورتو فتالویل دی کلراید بدست می آید (شمای ۱) [۱].



شمای ۱

جدول ۱-۱ آلکیل و ۱-ا دی آلکیل - ۱H - دی آزیرینو [۱,۲-b] فتالازین - ۳ و ۸ - دی اون

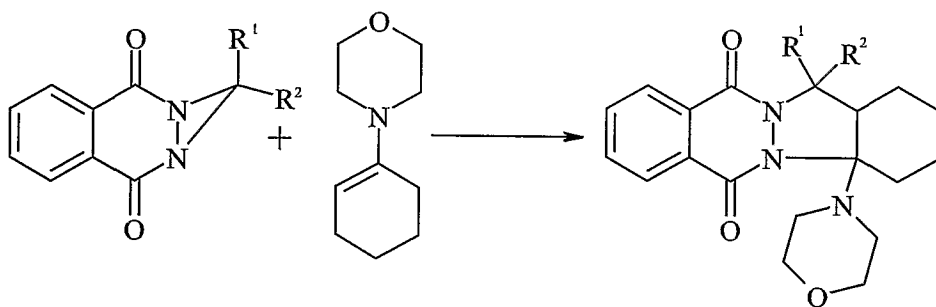
Compound	R _۱	R _۲	Yield, %	Mp, °C
۳	Me	Me	۵۸	۹۸-۹۹
۴	Et	Et	۳۵	۷۰-۷۱
۵	<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Pr	۴۷	۱۰۸-۱۰۹
۶	-(CH _۲) _۵ -		۷۵	۱۱۰-۱۱۱
۷	Me	Et	۷۱	۷۶-۷۷
۸	H	<i>n</i> -Pr	۶۱	۷۱-۷۲/۵
۹	H	<i>t</i> -Bt	۵۱	۱۱۰-۱۱۱

۲-۱ سنتز ۱۳ و ۱۳-دی آلکیل-۲ و ۳ و ۴ و ۱۳-تترا هیدرو-۱H- ایندازولو [۱,۲-b] فتالازین-

۱۱ و ۱۶-دی اون:

با اضافه کردن مقدار برابری از انامین مورفولین به ۱-دی آلکیل-۱H-دی آزیرینو [۱,۲-b]

فتالازین-۸ و ۳-دی اون های ترکیبات ۳ و ۶ در بنزن، حد واسط ۱۲ و ۱۳ تولید می شوند.

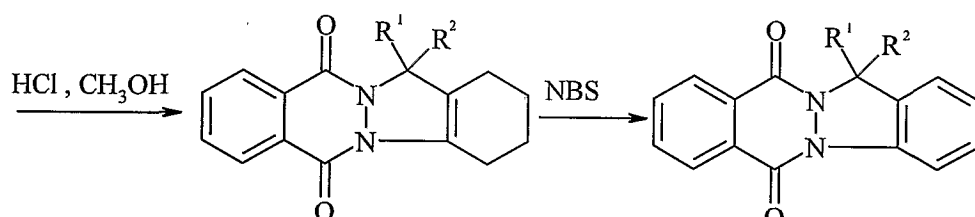


۳, R¹ = R² = CH₃

۱۰, R¹ = R² = CH₃

۶, R¹, R² = (CH₂)₆

۱۱, R¹, R² = (CH₂)₆

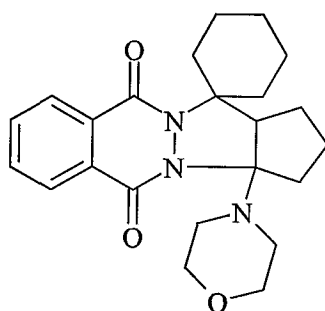


۱۲, R¹ = R² = CH₃

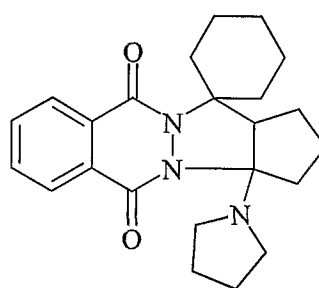
۱۴, R¹ = R² = CH₃

۱۳, R¹, R² = (CH₂)₆

۱۵, R¹, R² = (CH₂)₆



۱۶



۱۷

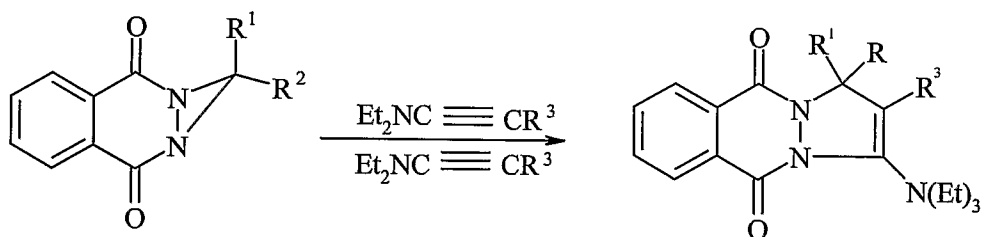
شمای ۲

از ترکیب ۶ با ۱-N- مورفولینو-۱-سیکلو پنتن و ۱-N-پیرولیدینو-۱-سیکلو هگزن ترکیبات ۱۷ و ۱۸ تشکیل می شود. با گرم کردن ترکیبات ۱۰ و ۱۱ در متانول حاوی چند قطره اسید کلرید، مورفولین خود را از دست داده و ترکیبات ۱۲ و ۱۳ را تشکیل می دهند. با گرم کردن ترکیبات ۱۲ و ۱۳ با-N- بروموسوکسینیمید حلقه سیکلو هگزن در اثر آروماتیک شدن به حلقه بنزنی تبدیل می شود (شماي ۲).

۱-۳ ستیز ۳- دی اتیل آمینو-۱ و ۲- تری آلکیل-۱H- پیرازولو [۱,۲-b] فتالازین ۵- و ۱۰-

دی اون:

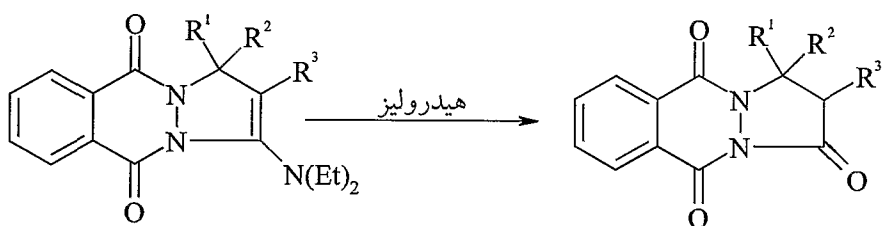
زمانیکه ترکیبات ۳ و ۶ را با ۱-N,N- دی اتیل آمینو) پروپین ۱۸ یا فنیل (N,N- دی اتیل آمینو) استیلن ۱۹ در تولوئن رفلاکس می کنیم، انامین های ۲۰ با بازده خوبی بدست می آیند. با هیدرولیز ترکیبات بدست آمده، ۱H- پیرازولو [۱,۲-b] فتالازین ۱۰ و ۵- تری اون به ترتیب تشکیل می شود (شماي ۳) [۱,۲].



۳, R^۱ = R^۲ = CH_۳ ۱۸, ۱۹, R^۳ = Me/Ph

۶, R^۱, R^۲ = (CH_۲)_۵

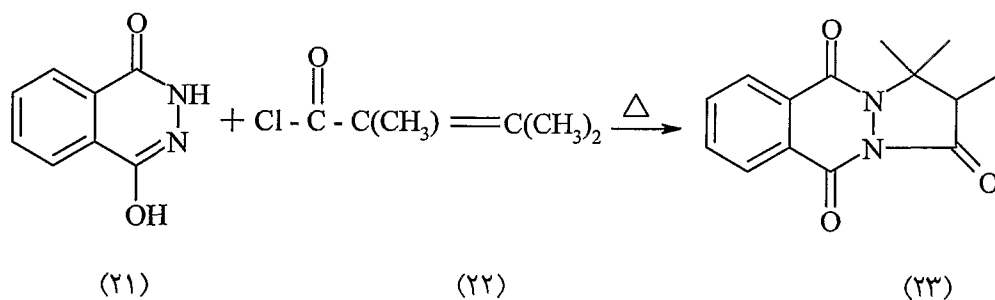
(۲۰)



شمای ۳

۱-H پیرازولو [۱,۲-b] فتالازین او ۵ و ۱۰-تری اون ۲۳ از واکنش ترکیب ۲۱ با اسید کلرید

های α و β غیر اشباع ۲۲ نیز بدست می آید (شمای ۴).



شمای ۴

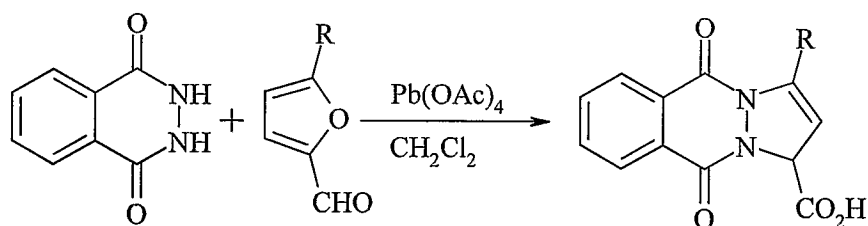
۱-۴ ستر [۵,۶] بنزا-۳a,۷a-دی آزا-۳-کربوکسیلیندان-۴ و ۷-دی اون-۱-ان:

دی آسپیل دی ایمیدها در واکنشهای حلقه افزایی [۲+۴] به عنوان دی ان دوستهای واکنش پذیر مطرح می باشند و در تهیه ۱ و ۲-پیریدازینها بسیار مفیدند. مشتقات حلقوی دی آسپیل دی ایمیدها در محلول بوسیله اکسایش هیدرازیدهای مربوطه آنها بوسیله تترابوتیل هیپوکلریت یا تتراستات سرب تولید می شوند [۳].

فتالازین-۱و۴- دی اون در واکنش با سیکلوپنتادین یک حد واسط پایدار تولید می کند. واکنش فوران و ۲ و ۵- دی متیل فوران با ۳ و ۶- پیریدازین دی اون یک حد واسط [۲+۴] تولید کرده اما در طی جداسازی تجزیه می شود. جدیداً واکنش فور فورال با دی اتیل آزو دی کربوکسیلات گزارش شده که بعد از نوآرایی حدواسط اولیه، تولید ۶و۷- دی اتوکسی کربونیل - ۶و۷ - دی آزا - ۸ - اوکسا بیسیکلو [۱،۲،۳] - اوکتا - ۳ - ان - ۲ - اون می کند.

در اینجا واکنش فتالاهیدرازید ۲۱ با تترا استات سرب در حضور مقدار اضافی از فورفورال ۲۴a

و ۲۴b در دی کلرو متان ترکیب ۲۵a و ۲۵b را تولید می کند(شمای ۵).



(۲۱)

(۲۴a,b)

(۲۵ a) R=H

(۲۵ b) R=CH_۳

شمای ۵

محصول جدا شده را بعد از عبور مخلوط واکنش از میان یک ستون کوتاه پر شده از آلومینای

خشی متبلور کرده تا ترکیب [۵،۶] بنزا - ۳a و ۷a - دی آزا - ۳ - کربوکسیلیندان ۷و۷ - دی اون - ۱

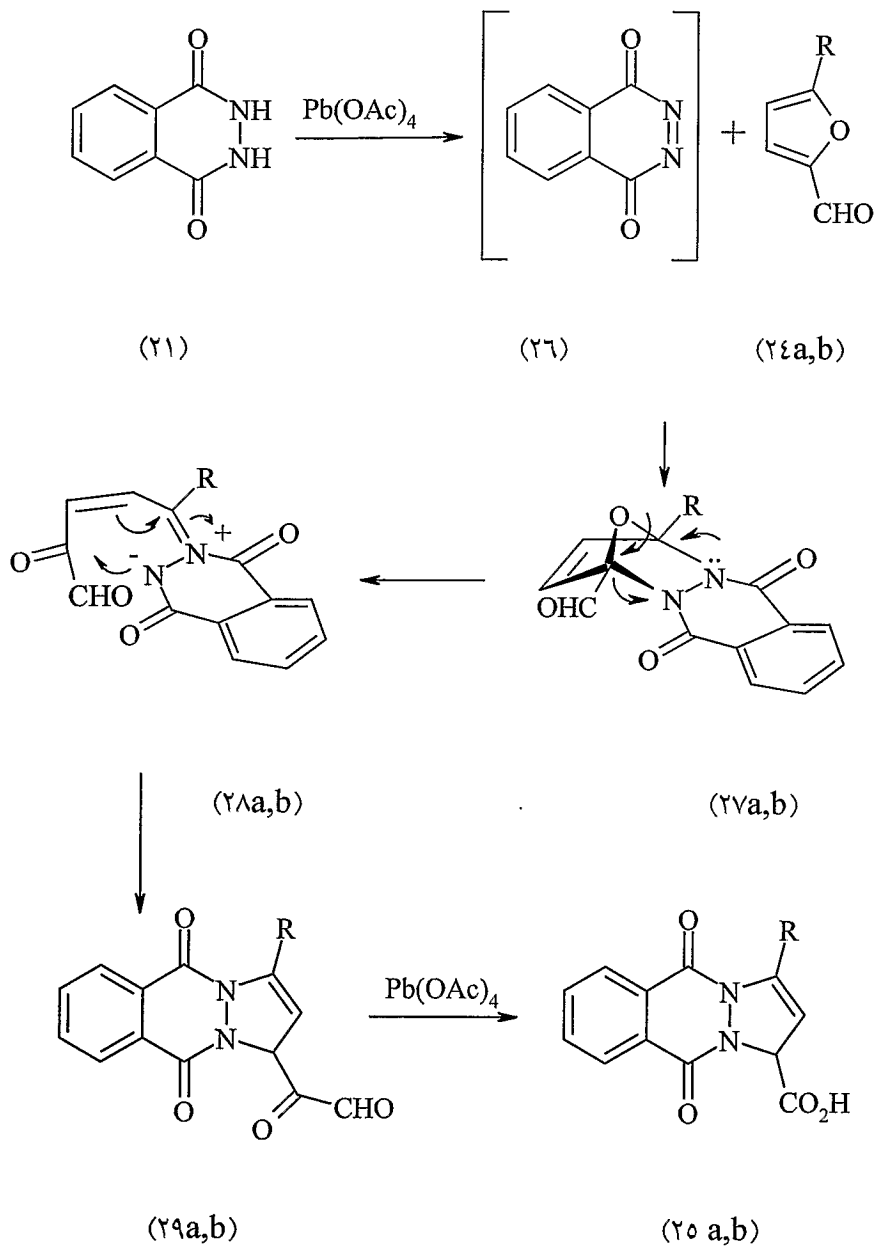
- ان ۲۵a بدست می آید که داده های اسپکتروسکوپی آنرا اثبات می کند. بر اساس این شواهد طیفی،

ساختار ۲۵a برای محصول پیشنهاد شده است. یک مدل ساختاری مولکولی با انرژی پایین برای ۲۵a

گزارش شده که ساختار حاصل از کریستالوگرافی توسط اشعه ایکس، حدواسط فتالازین - ۱و۴ - دی

اون و سیکلو پنتادین را نشان می دهد که نیتروژن ها در این ترکیب بر روی یک صفحه قرار گرفته

اند (شمای ۶).



شمای ۶

فتالازین - ۱و۴ - دی اون ۲۶ که بر اثر اکسایش ۲۱ در محلول تولید شده، در واکنش حلقه افزایشی [۲+۴] با فورفورال تولید مشتقات ۲و۳ - دی آزا - ۷ - اکسا بیسیکلو ۲۷a می کند. جفت الکترون نیتروژن باعث باز شدن سیستم حلقه اکسا بیسیکلو شده و زوج یون ۲۸a را تشکیل می دهد که در مرحله بعد حلقه بسته شده و ۱و۲ - پیرازولین ۲۹a پایدار تر را بوجود می آورند. اگرچه این حلقه نسبتاً پایدار است اما عامل آلفا کتو آلدئیدی واسطه ۲۹a، در مرحله بعد بوسیله تتراستات سرب اضافی محیط اکسید شده و محصول ۲۵a,b را تولید می کند. اگر واکنش در حضور یک اکی والان تتراستات سرب انجام شود ماده حد واسط ۲۹a را تولید کرده و مقدار ۲۵a بسیار کم است. بهترین راندمان برای ۲۵a زمانی بدست می آید که ۲ اکی والان از تتراستات سرب و مقدار بیشتری فورفورآلدئید (۳ تا ۵ برابر) برای بدام اندازی فتالازین دی اون مورد استفاده قرار بگیرد.

۵-متیل فورفورال ۲۴a به طور مشابهی با فتالازین-۱و۴-تولید شده در محلول، محصول ۲۷a را با راندمان ۴۶٪ تولید می کند (شمای ۱). بنابراین ۲- فوریک اسید و متیل ۲- فورات به طور مشابهی با ۱و۴- فتالازین دی اون تولید شده در محلول وارد واکنش می شود.

واکنش ترکیب ۲۱ با تیوفن-۲- کربوکسالدئید ۳۰ در حضور تتراستات سرب در دمای محیط ودردی کلرومتان محصول ۳۱ را با راندمان ۵۵٪ تولید می کند(شمای ۷). این محصول توسط واکنش فتالازین - ۱و۴ - دی اون بر روی گروه فورمیل تیوفن-۲- کربوکسالدئید انجام می گیرد. واکنشهای مشابهی از تیوفن -۲- کربوکسالدئید و N- متیل -۳- فورمیل ایندول با دی اتیل آزو دی کربوکسیلات گزارش شده است [۴].