دی‌فنیل - ۱و۲ سیکلوپنتادین و مشتقات استخلافی آن در وضعیت ٤. فتواکسیداسیون

محمود شریفی مقدم

گروه شیمی دانشگاه تربیت‌معلم

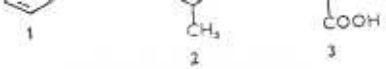
تهیه‌این ترکیبات‌باروش‌های مختلف‌بوسیله فتواکسیداسیون‌حساس شده، دوهیدروکربور واسترمتیلیك اسید، فتواکسیدهائی تولید می‌کنندکه قابل‌جداکردن هستند ، ساختمان آنها بوسیله واکنش‌های شیمیائی مشخص‌شده: واکنش‌هائی درمحیط اسیدی وبازی، ایزومریزه‌شدن به‌دی‌اپوکسید، تولید دیول به‌وسیله احیاکننده‌ها.

فتواکسیداسیون اسید مستقیماً یك‌دی‌اپواکسی‌اسید، یك ستول حلقوی و یك دی‌ستون اتیلنیك‌تولید می‌کند. مانند اکثر، دیگرمشتقات سیکلوپنتادین،مشتقات فنیله‌آن نیزمی‌توانند چندین ایزومر داشته باشند ، که این ایزومرها بوسیله پروتوتروپی یکی از دیگری بوجود می‌آیند ولی برای هرترکیب فنیل داری فقط یك‌ایزومر که بی‌شك از بقیه پایدارتر میباشد شناخته شده است.

دردنباله مطالعات قبلی این‌سری (۵،۴،۳،۲،۱) با توجه باینکه برای تهیه دی‌فنیل-۱و۲ سیکلوپنتادین ، ۱ (تنها مشتق فنیل‌دار سیکلوپنتادین شناخته نشده) آزمایش‌های بی‌ثمر متعددی انجام شده بود (۷،۶،۴) ما به‌مطالعه این‌ماده علاقمند شدیم.

فنیل‌سیکلوپنتادین (۹،۸) وهیدروکربورهای دی فنیله ۱و۴ (۷، ۱۰) تری‌فنیله- ۱و۳و۴

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]



1 2 3

ما نیز توانستیم دی‌فنیل- ۱و۲ سیکلوپنتادین، **۱** ودو مشتق استخلافی بوسیله یك گروه متیل، **۲** یا یك گروه کربوکسیل، **۳** تهیه کنیم.

ازطرف دیگر، درمورد فتواکسیداسیون سیکلوپنتادین‌ها کارهای فراو سیکلوپنتادین(۱۶) هیدروکربورهای سیکلوپنتادینیك مخصوصاً : دی‌فنیله تترافنیله- ۱و۲و۳و۴ (۱۹،۱۸) متیل-۲ تترافنیله-۱ و۳و۴و۵ (۵) پنتافنیله- ۱و ۲۱،۲۰)، هگزافنیله(۱۸) تترافنیل- ۱و۲و۳و۴ فولون (۱۹، ۲۲) پنتاآریل سی (۱۸، ۲۰، ۲۳، ۲۴) تترافنیل سیکلوپنتادینون (۲۵،۲۳،۳۰،۱۸) .

فقط فتواکسید هیدروکربورها جدا ویا مشخص شده است ، این فتواکس ویا مجاورت نور به‌دی اپواکسید تبدیل می‌شوند(۲۱،۱۹،۱۸).

ما فتواکسیداسیون دی‌فنیل-۱و۲ سیکلوپنتادین **۱** ومشتقات متیله، **۲** آن‌را بررسی کرده‌ایم، دو هیدروکربور و همچنین استرمتیلیك‌اسید ،**۳** فتواکس تولید می‌کنند درصورتی‌که اسید، فتواکسید نمی‌دهد. برخی تغییرات شیمیائی مطالعه شده‌اند.

قسمتی ازنتایج بدست آمده دریك کنفرانس معرفی شده‌است(۲۶).

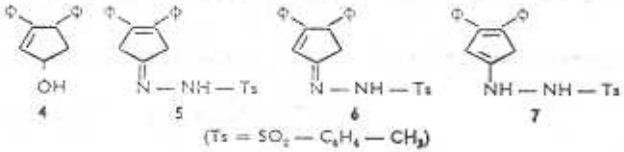
۱- دی‌فنیل-۱و۲ سیکلوپنتادین، ۱

ابتدا کوشش کردیم که ازدی‌فنیل-۳و۴ سیکلوپنتن-۲ ال-۱ ، **۴** (۷،۴ آ تقطیر (۸، ۹) و یدورمتیل منیزیوم (بعد در تهیه متیل -۳ دی‌فنیل - ۱و ۲ سی **۲** مشاهده خواهیم کرد) روی این الکل اثری نداشتند . سولفات مس انیدر حت معمولی این‌ماده‌را نابود می‌کند.

کوشش شدکه ازکاربرد تبدیل پاراتلوئن سولفونیل هیدرازون‌ها (توز به‌اولفین (۲۹،۲۸،۲۷) در مورد مشتقات دودی‌فنیل-۳و۴ سیکلوپنتن‌ان، **۵** و

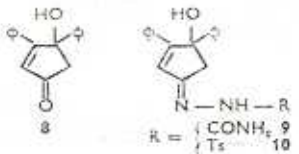
[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

سیکلوپنتادیئن ۲ نسبت ۵:۱ .

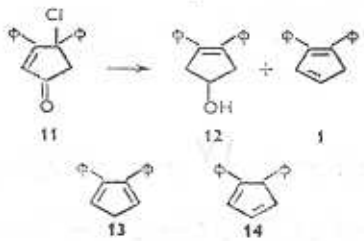


توزیل‌هیدازون های، ۵ و ٦ درحالت جامد بی‌رنگ می‌باشند ولی ماده، ٦ درمجاورت نورخورشید حتی خیلی ضعیف به سرعت زردمی‌شود، این ماده فتوکرم است زیراکه باحل شدن وتبخیرحلال درتاریکی بی‌رنگ میشود. رنگین شدن سمی کار بازون این دوستون، درمجاورت نور تذکر داده شده است (۴۳) .

برعکس ، سمی‌کاربازون ، ۹ حاصل‌ازستول ، ۸ فتوکرم نیست ولی توزیل هیدرازون ، ۱۰ کمی. فتوکرم است. آزمایش‌های‌آبگیری از ماده اخیرجسم بنفش‌رنگ ناپایداری تولید می‌کندکه خالص‌کردن‌آن مشکل است.



دی‌فینل ـ ۱و۲ سیکلوپنتادین ، ۱ از احیاکلروستون ، ۱۱ بوسیله $LiAlH_4$ حاصل می‌شود ماده اصلی این واکنش الکل ، ۱۲ است. احیا این ماده و همچنین مواد مشابه آن در مقاله دیگری مورد بحث قرار خواهدگرفت.



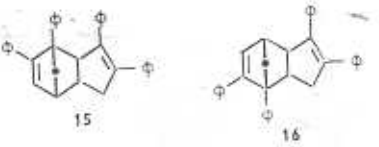
مانند دیگرفنیل سیکلوپنتادین‌ها این‌کربورتیز با ایزومرهمراه نیست وازسه ساختمان

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

مجاورت سولفات مس انیدر از بین می‌رود (۷و۴).

حرارت دادن دی‌فنیل ـ ۱ و۲ سیکلوپنتادین درلوله بسته و خلاء مخلوطی از ایجاد می‌کند که یکی از آنها به سختی جدا شده است. برعکس، تقطیر این دیم دی‌فنیل ـ ۱ و ۲ سیکلوپنتادین، **۱** تولید می‌کند.

طیف R.M.N دیمر، هیدرژن اتیلنی معرفی نمی‌کند بنابراین ساختمانهائی از و **۱۶** که از سنتز دینیاك‌دی‌فنیل ـ ۱ و ۲ سیکلوپنتادین بعنوان دین‌وفیلودین‌حاصل قابل قبول نیستند.



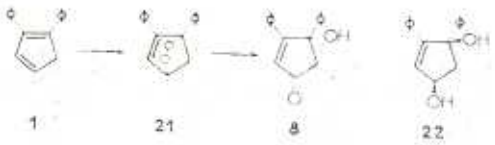
احتمال ساختمان، **۱۷** از دو ساختمان دیگر **۱۵** و **۱۶** بیشتر است، این س سنتز دینیاك بین‌دی‌فنیل ـ ۲ و ۳ سیکلوپنتادین، **۱۳** (دین) و دی‌فنیل ـ ۱و۲ سیکلو **۱** (فیلودین) تولید می‌شود.

از اثر اسید پارانیتروپر بنزوئیك بردیمر **۱۷** یك مونواپواکسید با ساختمان **۱۸** تشکیل می‌شود. اثر طولانی اسید پارانیترو پر بنزوئیك بر این دیمر یك دی‌اپواکسید لی که ساختمان **۲۰** برای آن پیشنهاد می‌شود.

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

فتواکسیداسیون حساس شده دی‌فنیل ـ ۱و۲ سیکلوپنتادین، **۱** به‌سادگی انجام می‌شود، فتواکسید حاصل درحرارت پائین (۲۰-) پایداراست، چون از اثر محلول پتاس درمتانل براین فتواکسید (۳۰) ستول، **۸** تولید می‌شود ساختمان **۲۱** برای‌آن مشخص شده است.

احیا فتواکسیدبوسیله $LiAlH_4$، سیس‌دیول، **۲۲** تولید می‌کندکه ایزومر ترانس‌آن شناخته شده است (۷،۳). کلیه این واکنش‌ها دلایل شیمیائی برای ساختمان دی فنیل ـ۱و۲ سیکلوپنتادین، **۱** می‌باشند.



۱۱ـ متیل ـ۴ دی‌فنیل‌ـ۱و۲ سیکلوپنتادین،۲

این‌هیدروکربور ازاثر یدورمتیل منیزیم برستون**۲۳** تولید می‌شود، الکل واسط **۲۴**، درمحیط واکنش‌آب ازدست می‌دهد.

این‌کربور ناپایدار ودرحرارت معمولی بتدریج به مـواد متعدد رنگین تبدیل می‌شود. فتواکسیداسیون‌آن، فتواکسید**۲۶** تولید می‌کند که درحرارت معمولی نسبتاً پایدار است ولی دراثر حرارت به‌دی اپواکسید **۲۷** تبدیل می‌شود.

از احیاء فتواکسید **۲۶** سیس‌دیول **۲۵** به‌وجود می‌آید. برای تهیه این‌دیول یا ایزومر ترانس‌آن، درحلالهای‌مختلف یدور متیل منیزیم برستول **۸** اثر داده شده‌که درتمام‌آزمایش‌ها ستول **۸** بدون تغییر باقی می‌ماند.

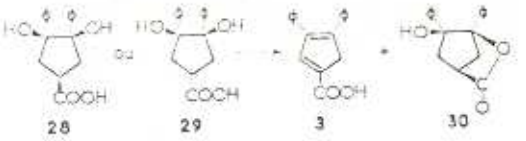
آبگیری از دیول **۲۵** (برای تهیه یک‌مشتق فولونی) منجر به‌تشکیل مخلوطی ازچند ماده می‌شود.

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

25 26 27

III- اسید دی‌فنیل-۳و۴ سیکلوپنتادین کربوکسیلیک-۳،۱

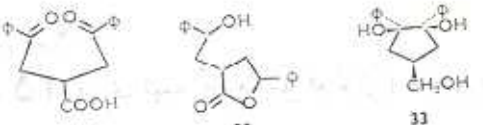
این اسید بوسیله آبگیری از دو دی‌هیدروکسی اسید سیس ، **۲۸** و تر
(H_2SO_4 محلول در CH_2-COOH) همراه با مقدار بسیارکمی هیدروکسی لاک
بدست می‌آید.



28 29 3 30

دودی هیدروکسی اسید **۲۸** و **۲۹** از احیاء اسید دی فناسیل استیک ، **۳۱**
تشکیل می‌شوند ، دراین واکنش یك ماده فرعی خنثی بمقدار کم تولید می‌شود ، م
های‌آن نشان می‌دهندکه لاکتون **۳۲** است .

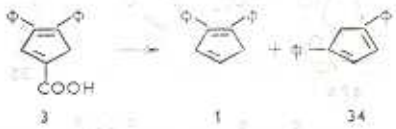
در شرایط آبگیری ملایم تر ، (فقط $CH_2\ CooH$) دی هیدروکسی اسید
هیدروکسی لاکتون **۳۰** تولید می‌کندکه این لاکتون از حرارت دادن اسید **۲۸** در
تولید می‌شود . لاکتون **۳۰** در اثر هیدرولیز دی هیدروکسی اسید سیس ، **۲۸**
آبگیری اسیدسیکلوپنتادینیك ،**۳** تولید می‌کند . دی هیدروکسی‌اسید ترانس
محلول در اسید استیك اکسید شده و اسیددی فناسیل استیك ، **۳۱** ایجاد می‌ک



31 32 33

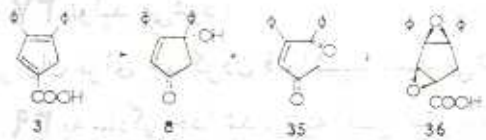
[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

۳۴که مقداراین دوجسم بسیارکم است . مهاجرت های مشابهی برای فنیل مشاهده شده‌است(۷)



حرارت‌دادن اسید درمحلول آبکی کربنات‌سدیم (درظرف بسته وخلاء ، برای جلوگیری از اتواکسید اسیون اسید) دی فنیل ـ۱و۲ سیکلوپنتادین تولید نمی‌کند ، بلکه مخلوطی از چند دیمر بوجود می‌آیدکه دیمر **۱۷** جدا شده است .

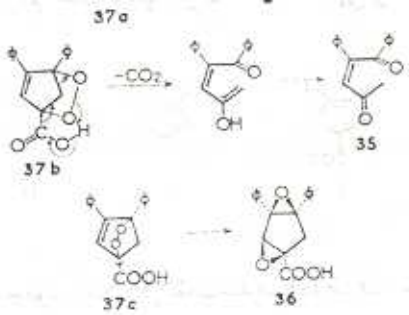
فتواکسید اسیون حساس‌شده اسید **۳** ، درهرشرایطی(حلال‌های مختلف، حرارت پائین یا درمجاورت احیاکننده) مخلوطی ازسه ماده تولید می‌کندکه عبارتند از : ستول **۸** ، دی ستون اتیلنی **۳۵** (که با حذف عامل‌کربوکسیل تولید می‌شوند) و دی اپواکسی اسید **۳۶** .



ساختمان دی ستون **۳۵**که ازبازشدن حلقه پنج عضوی تشکیل می‌شود وهمچنین آرایش سیس آن بوسیله ستولی شدن ساده جسم **۳۵** و تشکیل ستول **۸** مشخص شده است . طریقه تعیین ساختمان دی اپواکسی اسید **۳۶** را ، بعد خواهیم دید .

سه ماده اخیر، **۸** ، **۳۵** و **۳۶** از فتواکسید **۳۷**که بسیارناپایداراست بوجود می‌آیند . ناپایداری فتواکسید را می‌توان به حضورعامل‌کربوکسیل نسبت داد (۳۰) این‌عامل قطبی‌موجب کسیختگی هترولیتیك اتصال بین دو اکسیژن پراکسیدی می‌شود ، کسیختگی می‌تواند در دو جهت صورت‌گیرد . حذف عامل‌کربوکسیل از فتواکسید **۳۷** بدو طریق انجام می‌شود ، یکی به‌صورت **۳۷a**که ستول **۸** تولید می‌کند این‌طریقه مشابه تجزیه فتواکسید یك اسیدانتراسنی

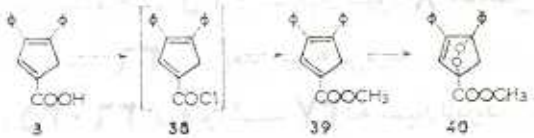
[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]



بنظر می‌رسد که در طریقه دیگر **۳۷b** گسیختگی هترولیتیک اتصال O – O باشکستن اتصال C – C ۴ و ۵ و تشکیل یك عامل ستونی در موقعیت ۴ و یك ا ۱ صورت می‌گیرد ، بالاخره ، توتومری شدن دی‌ستون **۳۵** را تولید می‌کند . ش یك نوع جدید ، تجزیه اسید پراکسید α– کربوکسیلیك است .

دی‌اپواکسید **۳۶** ازگسیختگی هترولیتیك اتصال O – O بوسیله اثر ال کشنده عامل کربوکسیل C **۳۷** تولید می‌شود .

گرچه کوشش‌های فراوان برای جداکردن فتواکسید اسید بی‌نتیجه بود **۴۰** حاصل از استرمتیلیك **۳۹** به سادگی جدا شد . تهیه ایـن استر ، بوسیله دیا سولفات میتل برنمك اسید و یا استری شدن مستقیم ، امکان پذیر نبود ولی بو کلرور اسید **۳۸** تهیه شد.

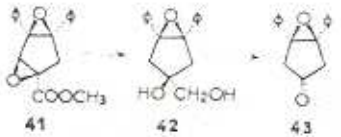


فتواکسیداسیون‌استر **۳۹**، درحرارت‌معمولی‌انجام می‌شود، لازم بتذکر کشندگـی عوامل اسید و اسـتر مواد **۳** و **۳۹** در واکنش فتواکسید اسیون‌ا کندکننده ندارد زیرا که سرعت این واکنش‌ها تا حدی برابر سرعت واکنش

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

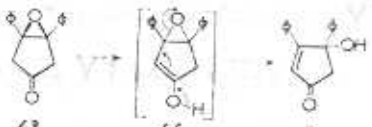
قابل توجه است که ایزومریزه شدن فتواکسید متیل ـ۴ دی‌فنیل ـ۱ و۲ سیکلوپنتادین، ۲۶ خیلی کندتر از ایزومریزه شدن فتواکسید استر ۴۰ و مخصوصاً فتواکسید اسید ۳۷ می‌باشد.

صابونی‌شدن دی‌اپواکسی استر ۴۱ ، دی‌اپواکسی‌اسیدقبلی ، ۳۶تولیدمی‌کند. ساختمان ماده ۴۱ با طیف R.M.N آن مطابقت دارد و همچنین مشابه طیف R.M.N دی‌اپـواکسید متیل ـ۴ دی‌فنیل ـ۱ و ۲ سیکلو پنتادین ۲۷ است ، احیاء دی‌اپواکسی استر ۴۱ بوسیله $LiAlH_4$ اپواکسی‌دیول ۴۲ ایجاد می‌کندکه این ماده تحت تأثیر پریدات به $\gamma\beta$- اپواکسی ستون ۴۳ تبدیل می‌شود.



41 42 43

اپواکسی‌ستون ۴۳ ، تحت تأثیراسید یا بازویا بوسیله‌جذب روی سیلیس‌به سادگی‌ستول ۸ ، تولید می‌کند این واکنش را می‌توان با تشکیل انول ۴۴ ، یا انولات مربوطه تفسیر کرد. واکنش‌های ایزومریزه شدن مشابه، کمتر مشاهده شده است (۳۳).

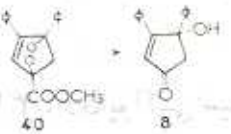


43 44 8

برخی از خواص فتواکسید ۴۰ ، مطالعه شده.

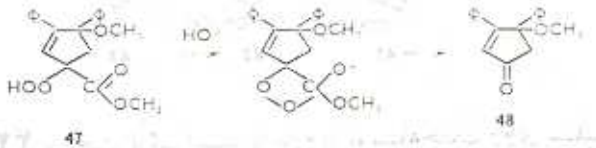
احیاء فتواکسید بوسیله KI و CH_3COOH دی‌هیدروکسی‌استر ۴۵ ، تولید می‌کند درصورتی‌که احیاء این فتواکسید بوسیله $LiAlH_4$ در زمان‌کوتاهی ، تریول ۴۶ را به وجود می‌آورد ، ماده اخیر توسط اسید پریدیك به ستول ۸ ، تبدیل می‌شود.

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]



40 8

متانولیز عامل پراکسیدی در محیط اسیدی ، هیدروپراکسید ـ اتر ـ استر (تولید می‌کند ، درمحیط قلیائی به متوکسی‌ستون **۴۸** تبدیل می‌شود ، این واکنش تع ساختمان ماده **۴۷** نیز می‌باشد . این‌گسیختگی‌که مشابه واکنش α – هیدرو پراکس در محیط قلیائی [که یك ستون دیگر و یك اسید تولید می‌کند (۳۵)] می‌باشد بص انجام می‌شود .



47 48

طیف R.M.N ماده **۴۷** . نشان می‌دهدکه خالص است لیکن وجود دو ایزوم ترانس باخواص مشابه را نمی‌توان از نظردور داشت ، در تشکیل جسم **۴۷** ، بنظر ابتداگسیختگی‌بین اکسیژن وکربن ۴ (برعکس‌فتواکسید اسید **۳۷**)کربونیوم **۴۹** می‌کندکه تحت تأثیر متانول به جسم **۴۷** تبدیل می‌شود .

40 49

بالاخره استرسیکلوپنتادینیك **۳۹** ، در مجاورت $LiAlH_4$ کاملا احیا شده دی‌فینل ـ۱ و ۲ سیکلوپنتادین ، **۲** تولید می‌کند.

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

کمپلکس آلومینیوم الکل نوع اول **۵۰**، به فولون **۵۱**، (شناخته نشده) تبدیل و این ماده در اثر $LiAlH_4$ به کربور **۲** تبدیل می‌شود

آزمایشها

طیف‌های R.M.N بوسیله دستگاه‌های واریان HA۱۰۰ و A۶۰ ، طیف‌های IR توسط دستگاه پرکین- المر ۲۵۷ وطیف‌های U.V به‌کمك دستگاه پرکین - المر ۱۳۷ ثبت شده‌اند حلال - های مورد استفاده در R. M. N ، $CDCl_3$ (رفرانس داخلی Si (CH)$_4$)در U.V اتانول ۹۵% ودر IR, $CHCl_3$ (مگر درمواردی که ذکر خواهد شد) است. مقادیر δ برحسب P.P.m λmax برحسب n.m و υ برحسب cm^{-1} است.

واکنش‌های فتواکسیداسیون بکمك چهار لامپ فیلیپس (دولامپ یك کیلوواتی ودودیگر ۰/۵ کیلووات) بحالت محلول در ۱۰° تا ۱۵° (۳۶) انجام شده است. مقدارحساس کننده نسبت به ماده اکسید شونده ۱% میباشد.

توزیل هیدرازون دی‌فنیل -۳ و۳ سیکلوپنتن -۳ ال ، **۵** $C_{24}H_{22}N_2O_2S$

مخلوطی از ۱۰۰mg دی‌فنیل-۳و۴ سیکلوپنتن -۳ ال(۳۷) ، ۱۰۰ mg توزیل هیدرزاین، ۱cc اتر و ۳ قطره CH_3CO_2H مدت یك دقیقه بهم‌زده ،ماده متبلور را با آب بعد با اتر می‌شوئیم، راندمان بسیار خوب است. خالص کردن جسم بوسیله انحلال در $CHCl_3$ گرم ورسوب دادن آن توسط پنتان صورت می‌گیرد ۱۹۶°-۱۹۸° Finst

تجزیه S۷/۹۷ N۶/۹۶ H۵/۵۱ C۷۱/۶۱ : ٪ محاسبه

۸/۵۷ ۷/۱۲-۶/۹۱ ۵/۴۱-۵/۵۹ ۷۱/۰۳-۷۱/۰۱ : ٪ بدست‌آمده

طیف R. M. N [DMSO(D_6)] ! خط طیفی منفرد در ۲/۳۶ (CH_2) یك جفت خط‌طیفی

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

میتل‌لیتیوم محلول در اتر آن را نابود می‌کند ، نور دادن به محلول
پطاس توسط یک لامپ بخار جیوه در فشار زیاد (فیلیپس ۵۰۰SP) به مدت ۶ ساعت یک
تولید می‌کند .

ایزومریزه شدن کند ـ محلولی از ۵۰ mg توزیل‌هیدرازون در ۱/۵cc متانول
پطاس تهیه‌کرده پس از ۱۳ روز (در حرارت معمولی) تبخیر متانول ، استخراج با اتر ،
کردن محلول قلیائی ۴۰mg توزیل هیدرازون مزدوج ٦ ، تولید می‌کند (Rdt%۸۰
توزیل هیدرازون دی‌فنیل ـ۳ و ۴ سیکلوپنتن ـ۲ ان ٦ ، $C_{11}H_{11}N_7O_2S$
درحرارت‌معمولی مخلوطی‌از ۱۵g/۰ستول ۲۳ ، ۲g/۰توزیل‌هیدرازین‌و۵cc/۰اسی
تهیه‌و در تاریکی قرار می‌دهیم پس از یکساعت با اتر وآب شسته ۲۵g/۰ توزیل ه
تولید می‌شود (Rdt%۹۷) Finst ۲۲۳ـ۲۲۶° (پنتان ـ CHCl۰) .

ماده‌ای است بی‌رنگ‌کم محلول در حلال‌های معمولی (باستثناء کلروفرم) در
نور خورشید به‌سرعت زرد می‌شود ، ماده زرد رنگ ، محلول بی‌رنگی درکلروفرم تولی
چنانچه‌کلروفرم در تاریکی تبخیر شود توزیل هیدرازون بی‌رنگ باقی می‌ماند.

تجزیه

محاسبه % : C ۷۱/۶۱ H ۵/۵۱ N ۶/۹۶ S ۷/۹۷

بدست‌آمد % : ۷۱/۶۰ـ۷۱/۷۰ ۵/۵۹ـ۵/۵۳ ۷/۰۳ ۷/۷۷

طیف U.V: λmax ۳۰۵ محلول‌درمتانل با۱۰% پطاس پس‌از۲۳ساعت
طیف [DMSO(D۶)].R.M.N دو گروه خط طیفی حدود ۲/۴ و ۲
دوخط طیفی متمرکزدر ۴/۶۴ (H در وضعیت ۴ ، J۸Hz) یک خط طیفی در
در وضع ۲) چند خط طیفی بین ۷ و ۷/۸ (H۱۵ آروماتیک) ، یک خط
(NH) ۱۰/۱ .

متیل لیتیوم یا ترسیو بوتیلات پطاسیم در اتر آن را از بین می‌برد.

توزیل‌هیدرازون هیدروکسی‌ـ۴ دی‌فنیل‌ـ۳ و۴سیکلوپنتن‌ان ، ۱۰ ، S
مخلوطی از۶cc/۱۰ اسیداستیک ، ۱۰۰ mg ستول ۸ ، (۳۸) و ۱۰۰ mg توز

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

۷/۳۶ ۶/۸۳ ۵/۳۱ ۶۹/۱۵ : % بدست آمده

طیف IR (KBr) : ν (C=C) ۱۶۲۰ ، ν (NH) ۳۱۸۰ ، ν(OH) ۳۴۹۰

در مجاورت نور خورشید کمی رنگین می‌شود . محلول بنزنی آن در صفر درجه حرارت بوسیله $SOCl_2$ و پیریدین آب‌ازدست‌داده‌ماده متبلور بنفش‌رنگی ایجادکه‌به‌سرعت نابود می‌شود.

سمی‌کاربازون هیدروکسی ـ ۴ دی‌فنیل ـ ۳ و ۴ سیکلوپنتن‌ال ۹ ، $C_{18}H_{17}N_3O_2$ معلقی‌از ۱۰۰ mg ستول ۸ ، ۱۰۰ mg کلرئیدرات سمی‌کاربازید و ۱۰۰ mg استات سدیم در ۳cc اتانول و ۲cc آب تهیه، پس از ۱۲ ساعت معلق را سانتریفوژ کرده ۱۱۹ mg ماده ۹ تولید می‌شود (Rdt%۹۵) خالص‌کردن بوسیله انحلال در DMSO و رسوب‌دادن توسط آب انجام‌شده است Finst ۲۸۳ – ۲۸۵°

تجزیه

H۵/۵۸ : C۷۰/۳۴ : ٪ محاسبه

۵/۰۳ : ۷۰/۲ : ٪ بدست‌آمده

طیف IR: (KBr) ν (C=C)۱۶۳۵ ، ν(C=O) ۱۶۹۵ ، ۳۱۷۵ ، ۳۲۹۵ ، ۳۴۰۰ ν(OH,NH)

طیف R.M.N [DMSO(D۶)] : چهار خط طیفی متمرکز در ۲/۹۱ (CH_2 HZ ۱۸J) دوخط طیفی‌منفرد در ۶/۱۹ و ۶/۸۹ (NH و H اتیلنی‌در وضع۲)، یك‌خط‌طیفی‌در ۶/۲۱ (NH_2) چند خط طیفی ۷/۱ و ۷/۷ (۱۰H آروماتیك)، یك‌خط طیفی در ۹/۲۲ (OH).

دی‌فنیل‌ـ۱و۲ سیکلوپنتادین ۱، $C_{17}H_{14}$

۱ـ آزمایش‌های مربوط به‌آبگیری از دی‌فنیل‌ـ۳و۴ سیکلوپنتن ـ ۲ ال ۴ ، (۷و۴) حرارت دادن الکل ۴ دریك تصعیدکننده و در خلاء ، الکل ۴ تقطیر ، ومقدار بسیار کمی کربور ۱ ، ایجادمی‌شود محلول‌این الکل‌دربنزن انیدرو مجاورت $CuSO_4$ انیدر بتدریج نابود می‌شود ولی درمحلول اتری CH_2MgI پس از سه‌روز درحرارت معمولی دست نخورده باقی می‌ماند.

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

۳ـ احیاء کلرو ـ۴ دی‌فنیل ـ۳و۴ سیکلوپنتن ـ۲ ان، **۱۱**

به‌معلقی از۴گرم کلروستون **۱۱** (۳۹) در ۱۹۰cc اتر انیدر حدود ۱/۵گرم
اضافه نموده، در تاریکی، پس از۴ساعت و۳۰ دقیقه، هیدرولیز ودر ۲۰°ـ روی سو
خشك می‌کنیم. ماده خام را باسیکلوهگزان شسته ۲/۱۵ g (Rdt%۶۰) دی ف
سیکلوپنتن ـ۳ ال **۱۲** تولید می‌شود. محلول سیکلوهگزانی‌راروی سیلیس کروماتو
نموده ۰/۳۷g (Rdt %۱۱) کربور **۱** حاصل می‌شود.

۴ـ حذف عامل کربوکسیل، اسید دی‌فنیل ـ۳و۴ سیکلوپنتادین کربوکسیلیا
۲۰۰ mg اسید **۳** را دریك تصعیدکننده وخلاء بتدریج از۱۶۰ تا۲۹۰° حرا
کروماتوگرافی روی قشر ضخیم، ماده تصعید شده ۳۵ mg (Rdt%۲۰) دی‌فنی
سیکلوپنتادین **۳۴**، (۴۰) و ۲۵ mg (Rdt %۱۵) دی فنیل ـ۱و۲ سیکلوپنتادین
می‌کند. ماده‌ای است ناپایدار درحرارت‌معمولی، پایدار در۲۰°ـ، بحالت محلول در
بتدریج ودراسید استیك محتوی ۰/۵% اسیدسولفوریك بسرعت نابود می‌شود. روی
فلوئورسانس، فلورسان نیست، خالص کردن این کربور بوسیله انحلال در اتر و تبخ
شستشو بامتانول انجام می‌شود Finst ۷۲ـ۷۴°

تجزیه

محاسبه % : C ۹۳/۳۵ H ۶/۴۷

بدست آمده % ۹۳/۲۱ـ۹۳/۳۰ ۶/۴۸ـ۶/۴۹

طیف U.V: λmax ۲۳۴(ε ۱۸۵۰۰)، ۳۰۸ (۸۵۰۰)

طیف R.M.N (CCl_4) سه خط طیفی متمرکز در ۳/۴۲ (H_2) در وضع
طیفی متمرکز در۶/۳۸ و۶/۶۰ (H_2) دراوضاع ۳و۴، ۵/۴ Hz، J ۳و۴
۱/۴HZ ۴ و ۵ J≡ J ۳و۵) چندخط طیفی بین ۷/۲۵ و ۷ ($H_{1,}$) آروماتیك

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

دیمر **۱۷**، بدست می‌آید. چنانچه کربور**۱**، بحالت محلول در سیکلو هگزان جوشانده شود بر طبق کروماتوپلاك مخلوطی حاصل می‌شود وجسمی که درمخلوط فوق کمتر بود دراین مخلوط بیشتر است که یکی ازایزومرهای دیمر **۱۷** شاید دیمر **۱۵** یا **۱۶** باشد.

۲) حذف عامل کربوکسیل نمك اسید دی‌فنیل ـ۳ و۴ سیکلو پنتادین کربوکسیلیك ـ۱، **۳**

دریك لوله‌کوچك شیشه‌ای نازك ۵۰۰mg اسید **۳** را تحت خلاء قرارداده، این لوله را در یك لولهٔ ضخیم شیشه‌ای محتوی ۴۵۰mg Na_2CO_3 و ۱۵cc آب، وارد می‌کنیم سپس این لوله شیشه‌ای را در خلاء مسدود و لوله شیشه‌ای داخلی را شکسته ودر ۱۲۰° مدت ۱۵ ساعت حرارت می‌دهیم، استخراج با اتر مخلوطی از سه ماده می‌دهدکه روی کروماتوپلاك به سختی از یکدیگر جدامی‌شوند. بکمك شستشو با اتر ۱۵۰mg (Rdt ٪۳۷) دیمر **۱۷**، ازمحلول جدامیشود خالص کردن توسط انحلال در بنزن گرم و رسوب دادن بوسیله پنتان انجام شده است Finst ۱۷۱-۱۷۲ .کم محلول درالکانول، محلول دربنزن، حرارت ۱۲۰° بحالت خشك یابحالت محلول درکربنات سدیم آبکی آن را تغییر نمی‌دهد، نوردادن به محلول بنزنی آن توسط یك لامپ بخارجیوه درفشار زیاد (فیلیپس ۵۰۰SP) یك ماده‌کم محلول تولید می‌کند. فتواکسیداسیون حساس شده آن (کلروفرم وبلودومتیلن) یك مخلوط ایجاد می‌کند.

تجزیه

محاسبه ٪ : C ۹۳/۵۳ H ۶/۴۷

بدست‌آمده ٪ : ۹۳/۳۷ ۶/۵۰

جرم ملکولی (روش Rast ، تری فنیل متان) : محاسبه شده ۳۳۶ . بدست آمده

U.V: λ_{max} ۲۳۰ (۴۳۰۰۰۰) ، ۲۹۰ (۱۷۰۰۰) ، ۵۲۰طیف ، ۵۰۰ ، ۳۱۶

R. M.N طیف، یك گروه خط‌طیفی حدود۱/۶۰و۲/۰۵(Jaf～Jag ۱Hz, Jab ۸Hz, Hb و Ha)

(Jbf～Jbg ۲Hz) حدود ۲/۷ (Jce ۷Hz, Jch ۲Hz، Hd و He) حدود ۳/۲

(He) حدود ۳/۴(Hf و Hg ، Jfe～Jhe ۹Hz, Jhg ۳Hz) حدود ۴/۰۵ (Hh)

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

17a 18a

مونواپواکسید، ۱۸ ($C_{21}H_{28}O$(18a)

محلولی از ۱۰۰ mg دیمر **۱۷** و ۲۰۰ mg اسید پارانیتروپربنزوئیك تهیه کر
۵ساعت و۳۰ دقیقه بوسیله اتر استخراج می‌کنیم بعد ازشستشو ۹۰mg (Rdt %۸۷
اپواکسید بدست می‌آید.

خالص کردن بوسیله کروماتوگرافی کمی روی پلاك، برای حذف مقدار کمی دی‌اپواک
انجام می‌گیرد Finst ۲۱۳_۲۱۴ (بنزن).

تجزیه

محاسبه C ۹۰/۲۳ : ۰/۰ H ۶/۲۴

۹۰/۲۳–۹۰/۳۷ : ۰/۰ بدست آمده ۶/۳۲–۶/۵۴

طیف U. V : (λ_{max} ۲۲۸(۴۲۲۰۰۰) و ۳۰۸(۱۱۰۰۰)

طیف IR : ۸۹۰ و ۹۶۰(C–O) υ

طیف R. M. N : یك گروه خط طیفی، حدود ۱/۷ و۲/۰۵(Hb و Ha ،Jad ۸Hz
Hz, Jde۷/۵Hz, Hd و Hc)۲/۶ و ۲/۴۵حدود (JaJ∼Jag–Jbf∼Jdg
Hz, Jeh–Jcf۳/۵Hz, Jec ۱۲Hz, He)۲/۹۵ حدود (Jcd ۱۴/۵Hz
حدود ۳/۲(Hg وHf) حدود۳/۶ (Hh چهارخط ،Jhe ۹Hz ،Jhg ۳/۵Hz
۷/۵(H۲۰ آروماتیك)

دی‌اپواکسید، ۲۰ $C_{21}H_{28}O_4$

معلقی از ۰/۳g دیمر **۱۷** و ۱/۲ g اسید پارانیتروپربنزوئیك در ۱۰cc
۶ روز درحرارت معمولی ۰/۳g (Rdt ٪۹۳) دی‌اپواکسید می‌دهد °۲۴۶–۲۴۸

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

طیف IR : ۸۹۵ ، ۹۶۰ υ (C—O)

درحرارت معمولی اسید استیك براین دی‌اپواکسید اثرکرده مخلوطی تولید می‌کند که یك ماده زرد ازهمه بیشتراست.

فتواکسید دی‌فنیل-۲و۱-سیکلوپنتادین ۲۱ $C_{17}H_{12}O_2$

به‌محلولی از ۱۰۰ mg کربور **۱** و ۱ mg دی‌نفتیلن تیوفن در ۹۰ cc اتر که داخل ظرف محتوی یخ و نمك قرارگرفته مدت۲۵ دقیقه نور داده شده سپس حلال در سرما تبخیر می‌گردد. خالص‌کردن بوسیله انحلال دراتر وتبخیر حلال، شستشو بامخلوط پنتان واتر انجام می‌شود Finst ۱۰۲-۱۰۳°

تجزیه

محاسبه	: ۸۱/۳۱ %	H۵/۶۵
بدست‌آمده	: ۸۱/۵۷ %	۵/۶۴

ناپایداردرحرارت‌معمولی، پایداردر ۲۰° ازمخلوط $kI - CH_2COOH$ یدآزاد می‌کند.

ایزومریزه شدن- محلول غلیظی ازفتواکسید **۲۱** در متانول با ۱۰% پطاس را مدت یك ساعت در ۲۰°- قرار می‌دهند، ستول **۸** تولید می‌شود.

سیس‌دی‌فنیل-۲و۱-سیکلوپنتن-۲-دیول-۴و۱ **۲۲**، $C_{17}H_{14}O_2$

فتواکسید حاصل ازفتواکسیداسیون ۱۰۰mg کربور **۱** را در اترانیدر حل و $LiAlH_4$ اضافه می‌شود پس‌از دودقیقه هیدرولیز ۷۱mg (Rdt%۷۰) دیول **۲۲** تولید می‌شود Finst ۱۵۶-۱۵۷° (بنزن)کم‌محلول‌دراتروکلروفرم،قطبیت این‌دیول روی‌کروماتوپلاك کمتراز ایزومرترانس آن می‌باشد (۴و۷)

تجزیه

محاسبه : ۰/۰	C۸۰/۹۲	H۶/۳۹
بدست‌آمده : ۰/۰	۸۰/۶۷-۸۰/۸۹	۶/۷۵

طیف U.V : (ε ۱۶۰۰۰) λ_{max} ۲۵۲

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

یك خط طیفی در ۵/۷(OH وضع ۱) دوخط طیفی در ۶/۴(H اتیلنی دروضع ۳ ، Hz
خط طیفی بین ۷ و ۵/۷(H آروماتیك).

میتل -۴ دی فنیل -۱ و ۲ سیکلوپنتادین ۲ ، $C_{18}H_{16}$

۱) دی‌فنیل-۳ و ۴ سیکلوپنتن-۲ ان و CH_3MgI- منیزین حاصل از c
و ۰/۸g منیزیم را به‌محلول ۰/۴g ستون **۲۳** در c c۶۰ اتر انیدر اضافه نموده،درحر
پس از ۳ روز ۰/۲۵g (Rdt%۶۲) کربور تولید می‌شود.

تبدیل ستون **۲۳** به الکل **۲۴** پس‌از ۳۰ دقیقه‌کامل است لیکن الکل متبلو
اسیداستیك یا اسیداستیك همراه با ۰/۵% H_2SO_4 الکل را نابود می‌کند.

۲) احیاء استر **۳۹** به محلول ۰/۴g استر **۳۹** در c c۳ اتر انیدر ۰/۷g H
شده پس از یك ساعت و ۳۰ دقیقه، هیدرولیز بوسیله ۱۰% H_2SO_4 ۱۸/۰g (dt%۵۵)
تولید می‌شود Finst ۷۹-۸۲ بسیار محلول دراتر ، در حرارت معمولی بتدریج از
(بطورکامل پس ازسه‌ماه)

تجزیه

محاسبه % : C ۹۳/۰۶ H ۶/۹۴

بدست آمده % : ۹۲/۹۴ ۶/۹۱

طیف U.V : λ_{max} ۲۳۵(۴۱۸۰۰۰) ۳۲۰(۹۰۰۰)

طیف R.M.N: دوخط طیفی در ۱/۲(J ۱/۵Hz ، CH_2) دوخط طیفی در ۳/۳۸ H
چند خط طیفی در ۶/۲۵ (H اتیلنی) یك گروه خط طیفی بین ۷ و ۷/۳(H ۱۰

فتواکسید متیل -۴ دی‌فنیل -۱ و ۲ سیکلوپنتادین ، ۲۶ ، $C_{18}H_{16}O_2$

به محلولی از ۰/۴۵ g کربور **۲** و ۵ mg بلودومتیلن در c c۳۵۰ کلروفرم

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

احیاء محلول ۱۰۰mg فتواکسید دراتر بوسیله IK و CH_3OOH مخلوطی تولید میکند که از آن ۱۴mg یك ماده مطالعه نشده جداشده است Finst ۱۵۸ـ۱۵۷

سیس متیل ـ۴ دی‌فنیل ـ۱ و ۲ سیکلوپنتن‌ـ۲دیول‌ـ۱و ۴، ۲۵ $C_{18}H_{18}O_2$

به محلولی‌از۱۰۰mg فتواکسید**۲۶** در ۲۵cc اترانیدرحدود ۶۰mg $LiAlH_4$ اضافه شده پس‌از۳۰دقیقه هیدرولیز،محصول ۶۳mg(۶۳% Rdt) است Finst ۱۴۸ـ۱۴۷ (بنزن) برای تهیه این دیول، CH_3MgI برستول**۸** اثرداده شد ولی آزمایش های متعدد دراین مورد بی‌نتیجه وستول دست نخورده باقی می‌ماند،

تجزیه

٪ محاسبه :	C ۸۱/۱۷	H ۶/۸۱	O ۱۲/۰۲
٪ بدست‌آمده :	۸۱/۳۷	۶/۸۰	۱۲/۱۱-۱۲/۰۳

طیف U.V : λ_{max} ۲۴۹

طیف IR : ۳۴۰۰ ، ۳۵۸۰ $\upsilon(OH)$

طیف R.M.N: یك خط طیفی در ۱/۴۵(CH_2) ، یك خط طیفی در ۲/۴۲(CH_2)،یك خط طیفی پهن در۳/۵(HO_2) یك خط طیفی در ۶/۲۱(۱H تیلنی) چند خط‌طیفی بین۷و۷/۴ (۱۰H آروماتیك)

دی اپواکسی ـ۱و۲و۳و۴ متیل ـ۴ دی‌فنیل ـ ۱و۲ سیکلوپنتان، **۲۷**، $C_{18}H_{18}O_2$ محلول۳g/۰فتواکسید**۲۶**در۲۰cc بنزن را یك‌ساعت‌حرارت داده‌تبخیر بنزن۱۷۸mg ماده**۲۷** (۶۰% Rdt) تولیدمی‌کند Finst ۱۱۷ـ۱۱۶ (اتانول)

٪محاسبه :	C ۸۱/۷۹	H۶/۱۰	O ۱۲/۱۱	تجزیه
٪بدست‌آمده :	۸۱/۸۵	۶/۰۰	۱۲/۳۵	

طیف R.M.N: یك خط طیفی در۱/۵۸ (CH_2) ، چهار خط طیفی متمرکز در ۲ر۳۷ ($J16HzCH_2$) یك خط طیفی در۳/۶۳ (H در وضع ۳) چند خط طیفی بین۷ و ۷/۴ (H_{10} آروماتیك) .

لاکتون اسیدهیدروکسی‌ـ۴ (هیدروکسی‌ـ۲ فنیل‌ـ۲اتیل)‌ـ۲فنیل‌ـ۴بوتیریك **۳۲**، $C_{18}H_{18}O_2$

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

تجزیه

H۶/۴۳ C۷۶/۵۷ % : محاسبه

۶/۷۰ ۷۶/۴۹_۷۶/۷۱ % : بدست‌آمده

طیف U .V : λ_{max} ۲۵۲ ، ۲۵۷ ،۲۶۳

طیف IR : ν (C=O) ۱۷۸۰ ν (OH) ۳۴۵۰ ،۳۶۰۵ ،۳۶۸۰

طیف R.M.N : چندخط طیفی بین ۱/۷ و۳ (H۵ غیر بنزیلی) شامل یك خط
پهن در۶/۲که با افزایش D_2O ناپدید می‌شود (OH) چهار خط طیفی متمرکز در۹/
بنزیلی درزنجیر J۵Hz)سه خط‌طیفی‌متمرکزدر۵/۵ (H بنزیلی درحلقه J۰Hz) چندخ
بین ۲/۷و۳/۷ (H۰ آروماتیك)

لاکتون اسیدسیس دی‌فنیل-۳و۴ سیکلوپنتان‌دیول-۳و۴ کربوکسیلیك ۳۰، $O_{۲۰}$

۱- ۵۰ mg دی‌هیدروکسی اسیدسیس **۲۸** را مدت۳ساعت درخلاء و حرارت °۶۰
می‌دهیم، استخراج با اترشستشو با Na_2Co_3 ، محلول‌اتری ۲۴ mg (Rdt %۵۰) لاکتو
تولید می‌کند.

۲- محلول۵۰ mg دی‌هیدروکسی‌اسیدسیس **۲۸** در ۲cc اسیداستیك‌را مدت ۳
در°۱۰۰ حرارت قرار داده ، استخراج با اتر ۲۰mg (Rdt %۴۳) لاکتون **۳۰** تو
°۲۱۲_۲۱۴ Finst (اتانول).

تجزیه

H ۵/۷۵ C ۷۷/۱۲ % : محاسبه

۵/۷۸ ۷۶/۹۹ % :بدست‌آمده

طیف U .V (اتر) : λmax۲۵۳ ،۲۵۸ ،۲۶۶

طیف IR : ν (C=O) ۱۷۶۰ ν (OH) ۳۵۹۰ ،۳۳۸۰

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

هیدروکسی‌متیل-۴دی‌فنیل- ۱و۲ سیکلوپنتان‌دیول- ۱و۲ $C_{18}H_{20}O_2$ ۳۳

به‌معلقی از ۱۰۰ mg هیدروکسی لاکتون ۳۰ در ۱۰cc اتر اتیدر $LiAlH_4$ ۷۰ mg اضافه شده پس‌از۱۲ساعت، هیدرولیز، استخراج با اتر ۸۱mg (Rdt %۸۰) ماده ۳۳ حاصل می‌شود.

اسید سیس ۲۸ در همین شرایط احیا شده ماده ۳۳ تولید می‌کند Finst۱۰۰-۱۰۳° (بنزن) بنظر می‌رسد کـه با تبخیر کند محلول بنزنی بلورهای دیگـری ظاهـر می‌شود

Finst۱۲۵-۱۲۷°

تجزیه

محاسبه % : C ۷۶/۰۳ H ۷/۰۹

بدست‌آمده % : ۷۶/۱۶-۷۶/۳۰ ۷/۲۴-۷/۲۵

طیف U.V : ۲۶۵ ، ۲۵۹ ، ۲۵۳ λ_{max}

طیف IR : ۳۴۰۰ ، ۳۵۴۵ , ۳۵۸۰ ، ۳۶۲۰ ν(HO)

طیف R.M.N : یك خط طیفی در۱/۹ (HO۲بنزیلیك) یك خط طیفی پهن حدود۳/۸-۳/۷ (HOمربوط بهCH_2OH—) دوخط طیفی‌متمرکزدر۳/۶۵(CH_2مربوط به‌هیدروکسی متیل J_2Hz) چند خط طیفی‌بین ۱/۷و۲/۲ بین ۲/۶ و۳/۳ (H۵ حلقه) یك خط طیفی‌در۷/۱۵(H_{10} آروماتیك)

اسید دی‌فناسیل‌استیك ۳۱ ، $C_{18}H_{16}O_3$

معلقی از ۱۰۰ mg دی‌هیدروکسی اسیدترانس ۲۹ در ۱۰cc اسیداستیك ، مدت ۲۴ ساعت در ۱۱۰° حرارت داده شده ، استخراج با اتر یك ماده خنثی می‌دهد که مطالعهٔ نشده ، ۶۸mg(Rdt%۶۸) اسید دی‌فناسیل استیك ۳۱ نیز بدست می‌آید

اسید دی‌فنیل -۳ و ۴ سیکلوپنتادین کربو کسیلیك -۱ ، ۳ ، $C_{18}H_{14}O_2$

۱) آبگیری ازهیدروکسی لاکتون ۳۰-۵۰mg هیدروکسی لاکتون ۳۰ در ۱/۲cc

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

۹ cc اسیداستیک محتوی H_2SO_4 ٪۱/۲ مدت ۶ دقیقه در ۱۰۰° حرارت داده، م
می‌شود، آب به‌محیط اضافی کرده با اتر استخراج می‌کنند محلول اتری را با محلول CO_2
از محلول خنثی کمی هیدروکسی لاکتون **۳۰** بدست می‌آید. محلول قلیائی را بوسیله O_4
اسیدی کرده ۰/۳۶g (Rdt٪۸۲) اسید **۳** تولید می‌شود.

۳) آبگیری از دی‌هیدروکسی اسیدترانس، **۲۹**- معلقی از ۴ g اسید تـرا
۱۰۰cc اسید استیک H_2SO_4 ٪۱/۲ تهیه‌کرده، با بهم‌زدن در ۱۰۰° قرارمی‌دهیم، م
بنفش سپس زرد پررنگ می‌شود، بمحض اینکه اسیدکاملا حـل شد (۵ دقیقه)، آب
اضافه‌کرده، استخراج با اتر، شستشو با کربنات‌سدیم، اسیدی شدن محلول قلیائی ۹/۲(
اسید **۳** تولید می‌کند ومحلول خنثی ۰/۳g (Rdt٪۸) هیدروکسی لاکتون **۳۰** می‌د
Finst ۲۳۷-۲۳۸° (اتانول)، کم محلول درحلالهای معمولی. محلول قلیائی
نابود می‌شود ولی درخلاء ومجاورت بازهای قوی تغییر نمی‌کند. درهوا محلول اسید
قرمز می‌شود

تجزیه

محاسبه % : C ۸۲/۴۲ H ۵/۳۸

بدست‌آمده % : ۸۲/۴۴ ۵/۴۷

طیف U.V : λ_{max} ۲۴۵(۴۲۰۰۰)۳۳۵(۱۲۰۰۰)

طیف IR : بین ۲۵۰۰ و ۳۵۰۰ (HO)ν و ۱۶۸۰ (C=O)ν

فتواکسیداسیون اسید دی‌فنیل -۳ و ۴ سیکلوپنتادین کربوکسیلیک -۱

محلولی از ۲۰۰mg اسید **۳** و ۲m g بلودومتیلن در ۲۰۰c c کلروفرم را
و ۳۵ ثانیه درمقابل نورقرارداده. پس ازحذف بلودومتیلن، محیط را باکربنات س
ازمحلول خنثی بوسیله تبلور نوبتی دربنزن ۳۵m g (Rdt٪۱۸) دی‌فنیل ۱ و ۲
-۱ و ۴، **۳۵** و ۹۷ mg (Rdt٪۵۰) ستول **۸** بدست می‌آید. اسیدی کرد

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

جسمی است خیلی محلول دراتر واتانول Finst ۱۲۱-۱۲۲° (بنزن)

تجزیه

محاسبه % : C ۸۱/۵۸ H ۵/۶۴ O ۱۲/۷۹

بدست‌آمده % : ۸۱/۳۹ ۵/۶۰ ۱۲/۸۴

طیف U.V : λ_{max} ۲۲۸(۴۱۲۰۰۰)،۲۵۳(۱۵۰۰۰) ، ۲۹۳(۱۴۵۰۰)

طیف IR : υ(C=O)۱۶۹۰،۱۶۷۰

طیف R.M.N : یك خط طیفی در ۲/۳ (CH_3) یك خط طیفی در۶/۹ (H اتیلنی) چندخط طیفی بین۷/۲ و۷/۶ (H۸ آروماتیك) چندخط طیفی بین۷/۸ و ۸/۱ (H۲ ارتوگروه‌بنزوئیل)

برای حلقوی شدن دیون **۳۵** کافی است مدت ۲۰ دقیقه‌آن را با محلول پطاس ۱۰% در متانول حرارت دهندکه درنتیجه ستول **۸** تولید می‌شود.

اسید دی‌اپواکسی -۱ و۲ و۳ و۴ دی‌فنیل -۳ و۴ سیکلوپنتان کربوکسیلیك -۱،۳۶

$C_{18}H_{14}O_2$

کم محلول درحلالهای معمولی Finst ۲۳۵-۲۳۷° (اتانول)

تجزیه

محاسبه % : C۷۳/۴۶ H۴/۸۰ O۲۱/۷۵

بدست‌آمده % : ۷۳/۳۸ ۴/۹۱ ۲۱/۵۴-۲۱/۸۱

طیف IR : υ(C=O)۱۷۱۵ ، چند خط‌طیفی بین ۲۵۰۰ و ۳۵۰۰ ، υ(OH)

فتواکسیداسیون نمك اسید ، ۳

به‌محلولی‌از ۱۰۰mg اسید،**۳**، ۱mg بلودومتیلن در۱۰۰cc متانول ۱۵۰mg $NaHCO_3$ اضافه شده مدت ۱۵ دقیقه در مجاورت نور قرار می‌دهیم ۹۱mg (Rdt%۹۵) ستول **۸** تولید می‌شود.

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

Finst۸۰–۸۲(متانول) حیلی محلول درحلالهای معمولی

تجزیه

محاسبه % : C ۸۲/۵۴ H ۵/۸۴

بدست آمده % : ۸۲/۳۲–۸۲/۰۱ ۵/۶۳–۵/۹۱

طیف U.V: λ_{max} ۲۴۵ ، ۳۴۰

طیف I.R : υ (c=o) ۱۷۰۵

طیف R.M.N : یک خط طیفی در ۳/۸۲ (CH_2) دو خط طیفی متمرکز
۳/۸۵ (J۱۶HzCH_2) ، دوخط طیفی‌متمرکز در۳/۷ (H۱۰ آروماتیك) سه خط طیفی‌متمر
در۷/۶ (H اتیلنی J۱۶Hz)

فتواکسید استر ۴۰ ، $C_{14}H_{10}O_3$

محلولی از ۲۰۰mg استر **۳۹** ، ۲mg بلودومتیلن در ۱۸۰cc کلروفرم را مدت
دقیقه درمجاورت نور قرار داده پس از تبخیر حلال و حذف بلودومتیلن ۲۰۰mg (dt%۹۰
فتواکسید **۴۰** حاصل می‌شود خالص‌کردن بوسیله انحلال در بنزن و رسوب دادن توسط پ
انجام می‌شود. Finst۱۳۴–۱۳۸°

بحالت محلول بتدریج ایزومریزه می‌شود.

تجزیه

محاسبه % : C ۷۴/۰۱ H ۵/۲۳ O ۲۰/۷۶

بدست آمده % : ۷۴/۴۲ ۵/۱۱ ۲۰/۵۳–۲۰/۶۵

طیف U.V : (λ_{max} ۲۵۵ (اتر

طیف IR : υ(C=O) ۱۷۶۰

طیف R.M.N : چهار خط طیفی‌متمرکز در ۲/۸۲ (J۹HzCH_2) ، دوخط طیف

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

دی‌هیدروکسی ـ ۱ و ۴ دی‌فنیل ـ۳ و ۴ سیکلوپنتن ـ۲ کربوکسیلات. متیل ۴۵ ، $C_{19}H_{18}O_4$

$MgBr_2$ و MgI_2 محلول‌در اتر انیدرفتواکسید ۴۰ را احیاکرده هالوژن و یاک‌مخلوط که محتوی دیول است تولید می‌کند.

به محلولی از ۱۰۰ mg فتواکسید ۴۰ ، در ۱۰cc اتر ، KI۱۰۰mg ، ۱cc آب ، ۳ قطره اسید استیک اضافه‌کرده یاک ساعت هم‌میزنیم ۱۰۰ mg (Rdt%۱۰۰) دی‌هیدروکسی‌استر ۴۵ بدست می‌آید Finst۱۱۸-۱۲۰° (گزیلن) محلول در متانول و اتانول ، $LiAlH_4$ آنرا احیا و تریول ۴۶ ، تولید می‌شود:

تجزیه

محاسبه % : C ۷۳/۵۳ H ۵/۸۵ O ۲۰/۶۲

بدست آمده % : ۷۳/۵۹ ۵/۹۴ ۲۰/۵۳-۲۰/۷۴

طیف U.V : λmax۲۵۳

طیف IR: υ (OH)۳۵۷۰ ، ۳۵۲۰ ، υ(C=O)۱۷۳۰

طیف R.M.N : چهار خط طیفی‌متمرکز در ۲/۷۳ (J۱۴/۵HzCH۲) ، دوخط طیفی منفرد ۳/۵۶ و ۴/۰۵ (HO۲) ، یاک خط طیفی در ۳/۸۱ (CH_2) ، یاک خط طیفی‌در ۶/۲۶ (H اتیلنی) ، چند خط طیفی بین ۷/۱ و ۷/۶ (H۱۰ آروماتیک)

هیدروکسی متیل ـ۱ دی‌فنیل ـ۳ و ۴ سیکلوپنتن ـ۲ دیول ـ ۱ و ۴ ۴۶ ، $C_{18}H_{18}O_2$

به محلولی‌از ۱۰۰ mg فتواکسید ۴۰ ، در ۱۱۰CC ترانیدر، حدود LiAlH۴۰۰mg اضافه ، پس‌از ۲۰ دقیقه ، هیدرولیز، استخراج ۷۶mg (Rdt%۸۳) تریول ۴۶ بدست می‌آید Finst۱۳۲-۱۳۳° (بنزن) ،

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

طیف IR : ۳۳۸۰ ، ۳۵۶۰ υ(OH)

اکسیداسیون تریول- محول اتری تریول‌را باکمی H_5IO_6 وچند قط
ساعت بهم می‌زنیم وستول **۸** را جدا می‌کنیم.

هیدروپراکسی- ۱ متوکسی-۴ دی‌فنیل -۳ و۴سیکلوپنتن-۲ کربوکس

$C_{20}H_{20}O_5$

به ۳۰۰mg فتواکسید **۴۰**، ۲۰cc متانول‌محتوی۱% H_2SO_4 اضافه
کربنات سدیم اضافه می‌کنیم، تبخیرمتانول، استخراج بااتر ۱۶۷mg (۵۰%
تولید می‌شود، چنانچه زمان واکنش اضافه شود یك اسید غیرمتبلور ایجاد
کردن بوسیله انحلال دراتر وتبخیر آن صورت می‌گیرد $^{\circ}$۱۳۲-۱۳۱inst
می‌شود .

تجزیه

% محاسبه :	C ۷۰/۵۷	H۵/۹۲
% بدست‌آمده :	۷۰٫۳۸ - ۷۰٫۳۸	۵٫۹۱ - ۵٫۹۵

طیف U. V : $\lambda_{max}^{۲۸۵}$

طیف IR : ۲۸۳۰ υ(C-H) ، ۱۶۳۰ υ(C=C) ، ۱۷۴۰ (C
υ(OH) ۳۵۰۰

طیف R.M.N : یك‌خط طیفی در۲/۷۶ (CH_2) ، یك خط‌طیفی‌در
یك‌خط طیفی در ۳/۷۸ (CO_2CH_3) یك خط‌طیفی در ۶/۵۷ (H اتیلنی
۷/۱۵ و۷/۶ (H۱۰ آروماتیك) یك خط طیفی در۹/۴ (OH)

متوکسی-۴دی‌فنیل-۳و۴سیکلوپنتن-۲ان ۴۸، $C_{18}H_{16}O_2$

به ۲۸۰mg هیدروپراکسی استر **۴۷**، ۵cc محلول ۱۰% پتاس در

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

طیف IR : $\upsilon(C=O)$ ۱۶۹۰ ، υ (C−H) ۲۸۳۰ (OCH_2)

طیف R.M.N: چهار خط طیفی متمرکز در۲/۸۵ ($J_{11}HzCH_2$)، یك خط طیفی در ۳/۲۳ (OCH_2)، یك‌خط‌طیفی در۶/۸۵ (H اتیلنی)، چند خط طیفی بین ۷/۷۵و۷/۲ (H۱۰ آروماتیك)

دی‌اپواکسی-۱،۲،۹،۳،۴-دی‌فنیل-۳،۴ سیکلوپنتان کربوکسیلات‌متیل ۴۱، $C_{11}H_{11}O_4$

حرارت دادن فتواکسید ۴۰:

۱ـ درحالت جامد ۲۰۰mg فتواکسید ۴۰، را مدت ۵ دقیقه درخلاء، ۱۰۰° حرارت می‌دهیم، ۱۰۰mg دی‌اپواکسی استر (Rdt %۸۵) تولید می‌شود.

۲ـ درحالت محلول- فتواکسیدحاصل ازفتواکسیداسیون ۵g/۰استر **۳۹**، رادرکلروفرم حل‌کرده، ۱۵ دقیقه می‌جوشانیم ۴۵g/۰(Rdt %۷۰) ، ماده **۴۱** ایجاد می‌گردد ۱۲۳-۱۲۵° Finst (متانول).

تجزیه

محاسبه % : C ۷۴/۰۱ H ۵/۲۳ O ۲۰/۷۶

بدست‌آمده % : ۷۴/۲۱ ۵/۳۶ ۲۰/۴۳

طیف IR : $\upsilon(C=O)$ ۱۷۳۰

طیف R.M.N: چهارخط طیفی متمرکز در ۲/۸۶ ($J_{11}HzCH_2$)، یك خط طیفی در ۳/۸۵ (CH_2) ، یك‌خط طیفی‌در ۴/۱۵(CH)، یك‌خط طیفی ۷/۲۴ (۱۰ H آروماتیك).

صابونی شدن- اپواکسی استر **۴۱** را مدت ۵دقیقه‌درمجاورت محلول‌پتاس۱۰% متانول قرارداده، تبخیرمتانول، استخراج بااتر دی‌اپواکسی اسید **۳۶**، تولید می‌کند.

هیدروکسی‌متیل-۱-اپواکسی-۲،۹،۴-دی‌فنیل-۳،۴ سیکلوپنتانول-۱ ۴۲ $C_{18}H_{18}O_2$

به محلولی از ۱۰۰mg دی‌اپواکسی‌استر **۴۱** در ۹cc انـر انیدر حدود ۲۰۰mg ، $LiAlH_4$ ، اضافه شده‌پس ازیك دقیقه‌و۳۰ ثانیه، هیدرولیز، استخراج ۴۳mg (Rdt %۴۶)

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

۱۷/۳۹ ۶/۴۷ ۷۶/۷۸ : % بدست آمده

طیف U.V : λ_{max} ۲۶۲

طیف IR: پیك خط طیفی پهن در ۳۵۳۰، υ (oH) ۸۹۵، υ(C – O) ۹۵۰،۹۱۰

اپواکسی-۳و۴دی‌فنیل-۳و۴ سیکلوپنتانون ۴۳ $C_{17}H_{14}O_2$

۱۰۰mg اپواکسی‌دیول **۴۲** ۱۰۰mg اسید پریدیك، ۲cc متانول و ۱cc آب
کرده پس از ۱۵دقیقه، تبخیر متانول، استخراج با اتر ۸۰mg (Rdt %۹۱) اپواکسی
بدست می‌آید.

Finst ۱۰۳-۱۰۵° (اتانول)

تجزیه

C ۸۱/۵۸ H ۵/۶۴ O ۱۲/۷۹ : % محاسبه

۸۱/۸۴ ۵/۹۱ ۱۲/۵۶ : % بدست آمده

طیف U.V : λ_{max} ۲۶۱

طیف IR : υ(C=O) ۱۷۵۵

طیف R.M.N : چهار خط طیفی متمرکز در ۳/۰۵ (دو CH_2، J۲۰Hz)
طیفی متمرکز در ۷/۲ (۱۰ H آروماتیك).

ایزومریزه شدن به‌ستول **۸**:

a) درمحیط بازی- به ۳۰mg اپواکسی‌ستون **۴۳**، ۱cc پتاس محلول درمتانو
اضافه کرده پس از ۱۰ دقیقه تبخیر متانول، استخراج با اتر ۲۵ mg (Rdt%۸۳)
تولید می‌شود.

b) در محیط اسیدی- ۳۰mg اپـواکسی‌ستون **۴۳**، را با ۱cc اسید
H_2SO_4 مدت یك ساعت مجاور کرده، استخراج با اتر ۲۰mg (Rdt %۶۶) ستول **۸**

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]

61, 1526.
(11) P. T. Pappon et R. J. Williams, *J. chem. Soc.*, 1961, 4153.
(12) J. Wislicenus et F. H. Newmann, *Liebigs Ann.*, 1898, 302, 226.
(13) J. Wislicenus et H. Carpenter, *ibid.*, 1898, **302**, 223.
(14) S. Zitscher et B. Schmitz, *ibid.*, 1925, **445**, 266.
(15) C. F. H. Allen et J. A. VanAllan, *J. amer. chem. Soc.*, 1943, **65**, 1381.
(16) G. O. Schenck, *Angew. Chem.*, 1952, **64**, 12; G. O. Schenck et D. E. Hendlar, *ibid.*, 1956, **68**, 248.
(17) G. O. Schenck, W. Müller et H. Pfennig, *Naturwiss.*, 1953, **41**, 324.
(18) J. Aubry, *Thèse d'ingénieur-docteur*, Paris, 1957.
(19) Ch. Dufraisse, G. Rio et J.-J. Basselier, *C.R. Acad. sci.*, 1958, **246**, 1650; J.-J. Basselier, *Thèse d'ingénieur-docteur*, Paris, 1960; J.-J. Basselier, *C.R. Acad. sci.*, 1964, **258**, 2851.
(20) Ch. Dufraisse, A. Etienne et J. Aubry, *C.R. Acad. sci.*, 1954, **239**, 1170.
(21) J.-J. Basselier et J. P. Le Roux, *ibid.*, 1969, **268**, 970.
(22) Ch. Dufraisse, A. Etienne et J.-J. Basselier, *ibid.*, 1957, **244**, 2209.
(23) Ch. Dufraisse, A. Etienne et J. Aubry, *Bull. Soc. chim.*, 1954, **21**, 1201.
(24) J.-J. Basselier et Mlle M.-J. Scholl, *C.R. Acad. sci.*, 1964, **258**, 6463; Mlle M.-J. Scholl, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1966.
(25) N. M. Bigales et E. I. Becker, *J. org. Chem.*, 1956, **21**, 1405; C. F. Wilcox et M. P. Stevens, *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **84**, 1258; C. S. Foote et S. Wexler, *ibid.*, 1964, **86**, 3879; 1968, **90**, 975.
(26) G. Rio et M. Charlet, Journées de chimie organique, Société chimique de France, Orsay, septembre 1968; *C.R. Acad. Sci.*, série C, 1969, **268**, 1960.
(27) W. R. Bamford et T. S. Stevens, *J. chem. Soc.*, 1952, 4735; J. W. Powell et M. C. Whiting, *Tetrahedron*, 1959, **7**, 305; L. Friedman et H. Shechter, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 5512.
(28) W. G. Dauben et F. G. Willey, *ibid.*, 1962, **84**, 1497.
(29) R. H. Shapiro et M. J. Heath, *ibid.*, 1967, **89**, 5734; G. Kaufman, F. Cook, H. Shechter, J. Bayless et L. Friedman, *ibid*, 5736.
(30) Ch. Dufraisse, G. Rio et W. A. Burris, *C.R. Acad. sci.*, 1957, **244**, 2674.
(31) A. Pusch, *Berichte*, 1895, **28**, 2102.
(32) E. Larsson, *Trans. Chalmers Univ. Technol. Gothenburg*, 1946, **51**, 11; *Chem. Abstr.*, 1947, **41**, 4459 h.
(33) H. H. Wasserman et M. J. Gorbunoff, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 4568.
(34) Ch. Dufraisse et M. Gérard, *Bull. Soc. chim.*, (5), 1937, 4, 2052; C. Pinazzi, *C.R. Acad. sci.*, 1947, **225**, 1012.
(35) E. G. E. Hawkins, *Organic peroxides*, Spon, Londres, 1961, 382.
(36) Ch. Dufraisse, G. Rio et A. Ranjon, *C.R. Acad. sci.*, 1967, **264**, 516.
(37) E. J. Corey et H. Uda, *J. chem. Soc.*, 1963, **85**, 1788.
(38) F. R. Japp et J. Knox, *J. chem. Soc.*, 1905, **87**, 673.
(39) C. F. H. Allen et E. W. Spanagel, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **54**, 4338.
(41) J.-J. Basselier, *C.R. Acad. sci.*, 1964, **258**, 2851.
(42) H. Burton et C. W. Shoppee, *J. chem. Soc.*, 1934, 201.
(43) H. Burton et C. W. Shoppee, *ibid.*, 1932, 567; H. A. Weidlich et M. Meyer-Delius, *Berichte*, 1941, **74**, 1195.

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-30]