

دی فنیل - ۲۰۱ سیکلوپنتادین و مشتقات استخلاfi آن در وضعیت ۴. فتواکسیداسیون

محمود شریفی مقدم
مروه شیمی دانشگاه تربیت معلم

تهیه این ترکیبات باروش های مختلف بوسیله فتواکسیداسیون حساس شده، دو هیدروکربور واستر متیلیک اسید، فتواکسیدهای تولید می کنند که قابل جدا کردن هستند، ساختمان آنها بوسیله واکنش های شیمیائی مشخص شده: واکنش هایی در محیط اسیدی و بازی، ایزومر یز شدن به دی اپوکسید، تولید دیول به وسیله احیا کننده ها.

فتواکسیداسیون اسید مستقیماً یک دی اپواکسی اسید، یک ستول حلقوی و یک دی ستون اتیلنیک تولید می کند. مانند اکثر، دیگر مشتقات سیکلوپنتادین، مشتقات فنیل آن نیز می توانند چندین ایزومر داشته باشند، که این ایزومرها بوسیله پروتوتروپی یکی از دیگری بوجود می آیند ولی برای هر ترکیب فنیل داری فقط یک ایزومر که بسیك از بقیه پایدارتر میباشد شناخته شده است.

در دنباله مطالعات قبلی این سری (۵،۴،۳،۲،۱) با توجه باینکه برای تهیه دی فنیل - ۲۰۱ سیکلوپنتادین، ۱ (نظا مشتق فنیل دار سیکلوپنتادین شناخته نشده) آزمایش های بی ثمر متعددی انجام شده بود (۷،۶،۴) ما به مطالعه این ماده علاقمند شدیم.

فنیل سیکلوپنتادین (۹،۸) و هیدروکربورهای دی فنیل ۴۰۱ (۷،۱۰) نری فنیل - ۴۰۳ و ۴۰۴

1

CH₃
2COOH
3

ما نیز توانستیم دی فنیل- ۲۱۱ سیکلوپنتادین، ۱ و دو مشتق استخلافی بوسیله یک گروه متیل، ۲ یا یک گروه کر بوکسیل، ۳ تهیه کنیم.

از طرف دیگر، در مورد فتواکسیداسیون سیکلوپنتادین ها کارهای فراوان سیکلوپنتادین (۱۶) هیدروکر بورهای سیکلوپنتادینیک مخصوصاً: دی فنیل- ۱

ترافنیل- ۲۱۱ و ۳ (۱۹، ۱۸) متیل- ۲ ترافنیل- ۱ و ۳ و ۵ (۵) پنتافنیل- ۱ و

۲۱، ۲۰)، هگزافنیل (۱۸) ترافنیل- ۲۱۱ و ۳ و ۴ (۱۹، ۲۲) پنتاآریل سی

(۱۸، ۲۰، ۲۳، ۲۴) ترافنیل سیکلوپنتادینون (۱۸، ۳۰، ۲۳، ۲۵).

فقط فتواکسید هیدروکر بورها جدا و با مشخص شده است، این فتواکسید

و با مجاورت نور به دی اپواکسید تبدیل می شوند (۱۸، ۱۹، ۲۱).

ما فتواکسیداسیون دی فنیل- ۲۱۱ سیکلوپنتادین ۱ و مشتقات متیل، ۲

آنرا بررسی کرده ایم، دو هیدروکر بور و همچنین استر متیلیک اسید، ۳ فتواکسید

تولید می کنند در صورتی که اسید، فتواکسید نمی دهد. برخی تغییرات شیمیایی

مطالعه شده اند.

قسمتی از نتایج بدست آمده در یک کنفرانس معرفی شده است (۲۶).

۱- دی فنیل- ۲۱۱ سیکلوپنتادین، ۱

ابتدا کوشش کردیم که از دی فنیل- ۳۳ سیکلوپنتن ۲- ال- ۱، ۴ (۷، ۴) آ

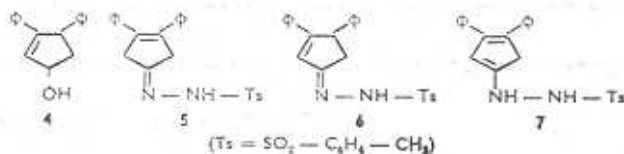
نقطه (۸، ۹) و بدور متیل منیزیم (بعد در تهیه متیل- ۴ دی فنیل- ۱ و ۲)

۲ مشاهده خواهیم کرد) روی این الکل اثری نداشتند. سولفات مس انیدر

معمولی این ماده را نابود می کند.

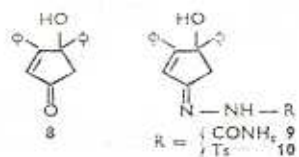
کوشش شد که از کاربرد تبدیل پاراتلوئن سولفونیل هیدرازون ها (توز

به اولفین (۲۷، ۲۸، ۲۹) در مورد مشتقات دودی فنیل- ۳۳ سیکلوپنتن ان، ۵ و

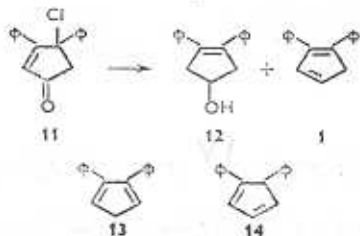


توزیل هیدرازون های، ۵ و ۶ در حالت جامد بی رنگ می باشند ولی ماده، ۶ در مجاورت نور خورشید حتی خیلی ضعیف به سرعت زرد می شود، این ماده فتوکرم است زیرا که با حل شدن و تبخیر حلال در تاریکی بی رنگ می شود. رنگین شدن سمی کار بازون این دوستون، در مجاورت نور تذکر داده شده است (۴۳).

برعکس، سمی کار بازون، ۹ حاصل از ستول، ۸ فتوکرم نیست ولی توزیل هیدرازون، ۱۰ کمی. فتوکرم است. آزمایش های آگیری از ماده اخیر جسم بنفش رنگ ناپایداری تولید می کند که خالص کردن آن مشکل است.



دی فنیل - ۲۱ سیکلوپنتادین، ۱ از احیا کلر وستون، ۱۱ بوسیله LiAlH_4 حاصل می شود ماده اصلی این واکنش الکل، ۱۲ است. احیا این ماده و همچنین مواد مشابه آن در مقاله دیگری مورد بحث قرار خواهد گرفت.

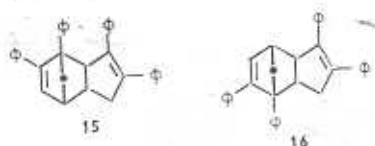


مانند دیگر فنیل سیکلوپنتادین ها این کر بورنیز با ایزومر همراه نیست و از سه ساختمان

معمولاً برای آن در مجاورت سولفات مس انیدر، فیلودین تولید می‌شود. به همین جهت آن مجاورت سولفات مس انیدر از بین می‌رود (۷۳).

حرارت دادن دی‌فنیل - ۱ و ۲ سیکلوفنتادین در لوله بسته و خلأ مخلوطی از ایجاد می‌کند که یکی از آنها به سختی جدا شده است. برعکس، تقطیر این دیم دی‌فنیل - ۱ و ۲ سیکلوفنتادین، ۱ تولید می‌کند.

طیف R.M.N دایمر، هیدروژن اتیلنی معرفی نمی‌کند بنابراین ساختمانهایی از ۱۶ که از سنتز دینیک دی‌فنیل - ۱ و ۲ سیکلوفنتادین بعنوان دین و فیلودین خاصاً قابل قبول نیستند.

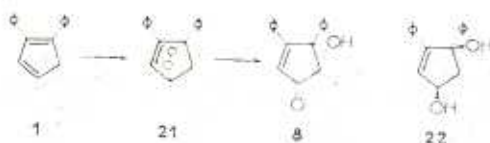


احتمال ساختمان، ۱۷ از دو ساختمان دیگر ۱۵ و ۱۶ بیشتر است. این دیمتر دینیک بین دی‌فنیل - ۲ و ۳ سیکلوفنتادین، ۱۳ (دین) و دی‌فنیل - ۱ و ۲ سیکلوفنتادین (فیلودین) تولید می‌شود.



از اثر اسید پارانیتر و پر بنزوتیک بر دایمر ۱۷ یک مونواپواکسید با ساختمان ۸ تشکیل می‌شود. اثر طولانی اسید پارانیتر و پر بنزوتیک بر این دایمر یک دی‌پواکسید ۹ که ساختمان ۲۰ برای آن پیشنهاد می‌شود.

فتواکسیداسیون حساس شده دی فنیل - ۲۰۱ سیکلوپنتادین، ۱ به سادگی انجام می شود، فتواکسید حاصل در حرارت پائین (۲۰-) پایدار است، چون اثر محلول پتاس در متانل بر این فتواکسید (۳۰) ستول، ۸ تولید می شود ساختمان ۲۱ برای آن مشخص شده است. احیا فتواکسید بوسیله $LiAlH_4$ ، سیس دیول، ۲۲ تولید می کند که ایزومر ترانس آن شناخته شده است (۷،۴). کلیه این واکنش ها دلایل شیمیائی برای ساختمان دی فنیل - ۲۰۱ سیکلوپنتادین، ۱ می باشند.



II- متیل - ۴- دی فنیل - ۲۰۱ سیکلوپنتادین، ۲

این هیدروکربور از اثر یدور متیل منیزیم بر ستون ۲۳ تولید می شود، الکل واسط ۲۴ در محیط واکنش آب از دست می دهد.

این کربور ناپایدار و در حرارت معمولی بتدریج به مواد متعدد رنگین تبدیل می شود. فتواکسیداسیون آن، فتواکسید ۲۶ تولید می کند که در حرارت معمولی نسبتاً پایدار است ولی در اثر حرارت به دی اپواکسید ۲۷ تبدیل می شود.

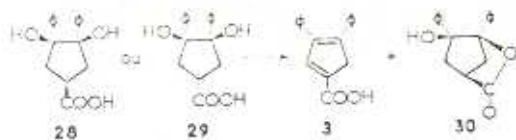
از احیاء فتواکسید ۲۶ سیس دیول ۲۵ به وجود می آید. برای تهیه این دیول یا ایزومر ترانس آن، در حلالهای مختلف یدور متیل منیزیم بر ستول ۸ اثر داده شده که در تمام آزمایش ها ستول ۸ بدون تغییر باقی می ماند.

آبگیری از دیول ۲۵ (برای تهیه یاکم مشتق فولونی) منجر به تشکیل مخلوطی از چند ماده می شود.



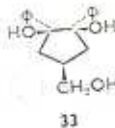
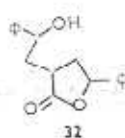
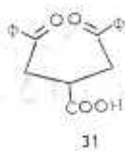
III- اسید دی فیل-۴۹۳ سیکلوپنتادین کربوکسیلیک-۳۰۱

این اسید بوسیله آبگیری از دو دی هیدروکسی اسید سیس، ۲۸ و ترا (H₂SO₄ محلول در CH₂-COOH) همراه با مقدار بسیار کمی هیدروکسی لاک بدست می آید.

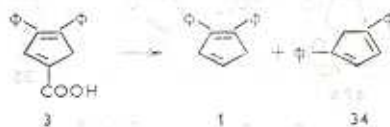


دودی هیدروکسی اسید ۲۸ و ۲۹ از احیاء اسید دی فناسیل استیک، ۳۱ تشکیل می شوند، در این واکنش يك ماده فرعی خنثی بمقدار کم تولید می شود، های آن نشان می دهند که لاکتون ۳۲ است.

در شرایط آبگیری ملایم تر، (فقط CH₂-CooH) دی هیدروکسی اسید هیدروکسی لاکتون ۳۰ تولید می کند که این لاکتون از حرارت دادن اسید ۲۸ تولید می شود. لاکتون ۳۰ در اثر هیدرولیز دی هیدروکسی اسید سیس، ۲۸ آبگیری اسید سیکلوپنتادینیک، ۳ تولید می کند. دی هیدروکسی اسید ترانس ۳۱ محلول در اسید استیک اکسید شده و اسیدی فناسیل استیک، ۳۱ ایجاد می کند.

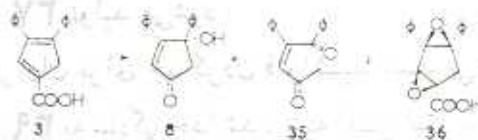


۳۴ که مقدار این دو جسم بسیار کم است. مهاجرت های مشابهی برای فنیل مشاهده شده است (۷)



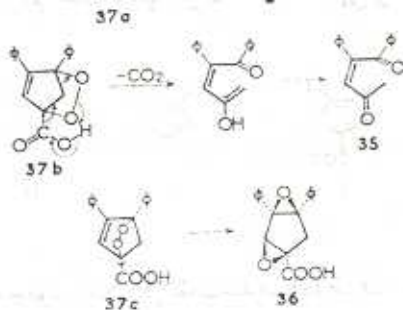
حرارت دادن اسید در محلول آبکی کربنات سدیم (در ظرف بسته و خلاء، برای جلوگیری از اتواکسید اسیون اسید) دی فنیل-۲۱ سیکلوپنتادین تولید نمی کند، بلکه مخلوطی از چند دیمر بوجود می آید که دیمر ۱۷ جدا شده است.

فتواکسید اسیون حساس شده اسید ۳، در هر شرایطی (حلال های مختلف، حرارت پائین یا در مجاورت احیاکننده) مخلوطی از سه ماده تولید می کند که عبارتند از: ستول ۸، دی ستون اتیلنی ۳۵ (که با حذف عامل کربوکسیل تولید می شوند) و دی اپواکسی اسید ۳۶.



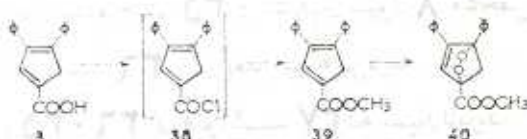
ساختمان دی ستون ۳۵ که از باز شدن حلقه پنج عضوی تشکیل می شود و همچنین آرایش سپس آن بوسیله ستولی شدن ساده جسم ۳۵ و تشکیل ستول ۸ مشخص شده است. طریقه تعیین ساختمان دی اپواکسی اسید ۳۶ را، بعد خواهیم دید.

سه ماده اخیر، ۸، ۳۵ و ۳۶ از فتواکسید ۳۷ که بسیار ناپایدار است بوجود می آیند. ناپایداری فتواکسید را می توان به حضور عامل کربوکسیل نسبت داد (۳۰) این عامل قطبی موجب کسختگی هترولیتیک اتصال بین دو اکسیژن پراکسیدی می شود، کسختگی می تواند در دو جهت صورت گیرد. حذف عامل کربوکسیل از فتواکسید ۳۷ بدو طریق انجام می شود، یکی به صورت ۳۷a که ستول ۸ تولید می کند این طریقه مشابه تجزیه فتواکسید یک اسید اتراسنی



بنظر می‌رسد که در طریقۀ دیگر ۳۷b کسبختگی هترولیتیک اتصال O-O باشکستن اتصال C-C ۴ و ۵ و تشکیل یک عامل ستونی در موقعیت ۴ و یک صورت می‌گیرد، بالاخره، توئومری شدن دی‌ستون ۳۵ را تولید می‌کند. یک نوع جدید، تجزیه اسید پراکسید α-کربوکسیلیک است. دی‌اپواکسید ۳۶ از کسبختگی هترولیتیک اتصال O-O بوسیله اثر الک کشنده عامل کربوکسیل ۳۷C تولید می‌شود.

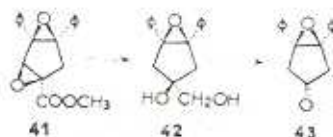
گرچه کوشش‌های فراوان برای جداکردن فتواکسید اسید بی‌نتیجه بود ۴۰ حاصل از استر متیلیک ۳۹ به سادگی جدا شد. تهیه این استر، بوسیله دیان سولفات میتل بر نمک اسید و یا استری شدن مستقیم، امکان پذیر نبود ولی بو کلرور اسید ۳۸ تهیه شد.



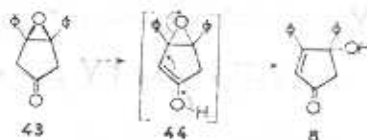
فتواکسیداسیون استر ۳۹، در حرارت معمولی انجام می‌شود، لازم به‌تذکر است. کشفندگی عوامل اسید و استر مواد ۳ و ۳۹ در واکنش فتواکسیداسیون این کندکننده ندارد زیرا که سرعت این واکنش‌ها تا حدی برابر سرعت واکنش فتو

قابل توجه است که ایزومریزه شدن فتواکسید متیل - ۴ دی فنیل - ۱ و ۲ سیکلوپنتادین،
 ۲۶ خیلی کندتر از ایزومریزه شدن فتواکسید استر ۴۰ و مخصوصاً فتواکسید اسید
 ۳۷ می باشد.

صابونی شدن دی اپواکسی استر ۴۱، دی اپواکسی اسید قبلی، ۳۶ تولید می کند. ساختمان
 ماده ۴۱ با طیف R.M.N آن مطابقت دارد و همچنین مشابه طیف R.M.N دی اپواکسید
 متیل - ۴ دی فنیل - ۱ و ۲ سیکلو پنتادین ۲۷ است، احیاء دی اپواکسی استر ۴۱ بوسیله
 $LiAlH_4$ اپواکسی دیول ۴۲ ایجاد می کند که این ماده تحت تأثیر پیریدات به $\gamma\beta$ - اپواکسی
 ستون ۴۳ تبدیل می شود.

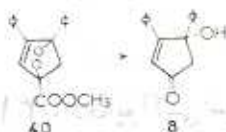


اپواکسی ستون ۴۳، تحت تأثیر اسید یا باز و یا بوسیله جذب روی سیلیس به سادگی ستول
 ۸، تولید می کند این واکنش را می توان با تشکیل انول ۴۴، یا انولات مربوطه تفسیر کرد.
 واکنش های ایزومریزه شدن مشابه، کمتر مشاهده شده است (۳۳).

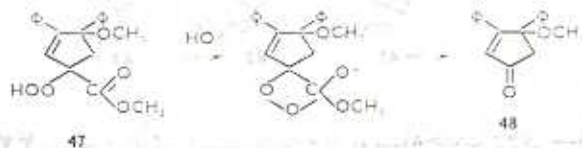


برخی از خواص فتواکسید ۴۰، مطالعه شده.

احیاء فتواکسید بوسیله KI و CH_3COOH دی هیدروکسی استر ۴۵، تولید می کند
 در صورتی که احیاء این فتواکسید بوسیله $LiAlH_4$ در زمان کوتاهی، تریول ۴۶ را به وجود
 می آورد، ماده اخیر توسط اسید پیریدیک به ستول ۸، تبدیل می شود.



متانولیز عامل پراکسیدی در محیط اسیدی، هیدروپراکسید - اثر - استر) تولید می کند، در محیط قلیائی به متوکسی ستون ۴۸ تبدیل می شود، این واکنش تع ساختمان ماده ۴۷ نیز می باشد. این گسیختگی که مشابه واکنش α - هیدرو پراکسید در محیط قلیائی [که یک ستون دیگر و یک اسید تولید می کند (۳۵)] می باشد بص انجام می شود.



طیف R.M.N ماده ۴۷. نشان می دهد که خالص است لیکن وجود در ایزو ترانس باخواص مشابه را نمی توان از نظر دور داشت، در تشکیل جسم ۴۷، بنظر ابتدا گسیختگی بین اکسیژن و کربن ۳ (برعکس فتواکسید اسید ۳۷) کربونیوم ۴۹ می کند که تحت تأثیر متانول به جسم ۴۷ تبدیل می شود.



بالاخره استر سیکلوپنتادینیک ۳۹، در مجاورت LiAlH_4 کاملاً احیا شده دی فنل - ۱ و ۲ سیکلوپنتادین، ۲ تولید می کند.

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

آزمایشها

طیف های R.M.N بوسیله دستگاه های واریان HA۱۰۰ و A۶۰، طیف های IR توسط دستگاه پیرکین-المر ۲۵۷ و طیف های U.V به کمک دستگاه پیرکین-المر ۱۳۷ ثبت شده اند. حلال های مورد استفاده در R. M. N CDCl_3 (رفرانس داخلی $\text{Si (CH}_3)_4$) در U.V اتانول ۹۵٪ و در IR، CHCl_3 (مگر در مواردی که ذکر خواهد شد) است. مقادیر δ بر حسب P.P.m λ_{max} بر حسب n.m و ν بر حسب cm^{-1} است.

واکنش های فتواکسیداسیون بکمک چهار لامپ فیلیپس (دولامپ یک کیلوواتی و دو دیگر ۰/۵ کیلووات) بحالت محلول در ۱۰ تا ۱۵ (۳۶) انجام شده است. مقدار حساس کننده نسبت به ماده اکسید شونده ۱٪ میباشد.

توزیل هیدرازون دی فنیل-۳ و ۳ سیکلوپنتن-۳ ال، $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ۵، مخلوطی از ۱۰۰ mg دی فنیل-۳ و ۳ سیکلوپنتن-۳ ال (۳۷)، ۱۰۰ mg توزیل هیدرازین، ۱ cc اتر و ۳ قطره $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ مدت یک دقیقه بهم زده، ماده متبلور را با آب بعد با اتر می شوئیم، راندمان بسیار خوب است. خالص کردن جسم بوسیله انحلال در CHCl_3 گرم و رسوب دادن آن توسط پنتان صورت می گیرد $\text{Finst } 198-199^\circ$

تجزیه	SV/۹۷	N۶/۹۶	H۵/۵۱	C۷۱/۶۱	محاسبه
	۸/۵۷	۶/۹۱-۷/۱۲	۵/۵۹-۵/۴۱	۷۱/۰۳-۷۱/۰۱	بدست آمده

طیف R. M. N $[\text{DMSO}(D_6)]$! خط طیفی منفرد در ۲/۳۶ (CH_2) یک جفت خط طیفی

میتیل لیتیوم محلول در اتر آن را نابود می کنند، نور دادن به محلول آن در
بطاس توسط یک لامپ بخار جیوه در فشار زیاد (فیلیپس SP ۵۰۰) به مدت ۶ ساعت یک
تولید می کنند.

اینزومر بزه شدن کند - محلولی از ۵۰ mg توزیل هیدرازون در ۵ cc ۱/۵ متانول
بطاس تهیه کرده پس از ۱۳ روز (در حرارت معمولی) تبخیر متانول، استخراج با اتر،
کردن محلول فلیائی ۴۰ mg توزیل هیدرازون مزدوج ۶، تولید می کند (Rdt% ۸۰)
توزیل هیدرازون دی فنیل - ۳ و ۴ سیکلوپنتن - ۲ ان ۶، $C_{11}H_{11}N_2O_2S$ ،
در حرارت معمولی مخلوطی از ۱۵ g / ۰/۲۳ ستول ۲۳، ۰/۲۵ توزیل هیدرازون و ۵ cc ۱/۵ اسید
تهیه و در تاریکی قرار می دهیم پس از یک ساعت با اتر و آب شسته ۰/۲۵ g توزیل
تولید می شود (Rdt% ۹۷) ۲۲۴-۲۲۶ Finst (پنتان - $CHCl_3$)
مادامی است بی رنگ کم محلول در حلال های معمولی (باستثناء کلروفرم) در
نور خورشید به سرعت زرد می شود، ماده زرد رنگ، محلول بی رنگی در کلروفرم تولید
چنانچه کلروفرم در تاریکی تبخیر شود توزیل هیدرازون بی رنگ باقی می ماند.

تجزیه

S ۷/۹۷ N ۶/۹۶ H ۵/۵۱ C ۷۱/۶۱ % محاسبه
۷/۷۷ ۷/۰۳ ۵/۵۹-۵/۵۳ ۷۱/۶۰-۷۱/۷۰ % بدست آمد

طیف U.V: λ_{max} ۳۰۵ محلول در متانول با ۱۰% بطاس پس از ۲۴ ساعت
طیف [DMSO(D₂O)]. R.M.N دو گسره خط طیفی حدود ۲/۴ و ۲/۳
طیف دو خط طیفی متمرکز در ۴/۶۴ (H) در وضعیت ۴، (J ۸ HZ) یک خط طیفی در
در وضع ۲) چند خط طیفی بین ۷ و ۷/۸ (H ۱۵ آروماتیک)، یک خط طیفی
۱۰/۱ (NH).

میتیل لیتیوم یا ترسیو بوتیلات پتاسیم در اتر آن را از بین می برد.
توزیل هیدرازون هیدروکسی - ۴ دی فنیل - ۳ و ۴ سیکلوپنتن ان ۱۰،
مخلوطی از ۱۰/۶ اسید استیک، ۱۰۰ mg ستول ۸، (۳۸) و ۱۰۰ mg توزیل

۷/۳۶ ۶/۸۳ ۵/۳۱ ۶۹/۱۵ % بدست آمده
 طیف IR: (KBr) ۱۶۲۰ ν (C=C), ۳۱۸۰ ν (NH), ۳۴۹۰ ν (OH)

در مجاورت نور خورشید کمی رنگین می شود. محلول بنزنی آن در صفر درجه حرارت بوسیله SOCl_2 ویریدین آب از دست داده ماده متبلور بنفش رنگی ایجاد که به سرعت نابود می شود. سمی کار با زون هیدروکسی - ۴ دی فنیل - ۳ و ۴ سیکلوپنتن ال ۹، $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_5$ معلقی از ۱۰۰ mg استول ۸، ۱۰۰ mg کلریدرات سمی کار بازید و ۱۰۰ mg استات سدیم در ۳ cc اتانول و ۲ cc آب تهیه، پس از ۱۲ ساعت معلق را سانتریفوژ کرده ۱۱۹ mg ماده ۹ تولید می شود (Rdt% ۹۵) خالص کردن بوسیله انحلال در DMSO و رسوب دادن توسط آب انجام شده است $285^\circ - 283^\circ \text{Finst}$

تجزیه

H ۵/۵۸ C ۷۰/۳۴ : محاسبه
 H ۵/۰۳ C ۷۰/۲ : بدست آمده

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

طیف R-M-N [DMSO(D₂O)]: چهار خط طیفی متعکز در ۲/۹۱ (J₁₈HZ CH₂)

دو خط طیفی منفرد در ۶/۱۹ و ۶/۸۹ (H و NH اتیلنی در وضع ۲)، یک خط طیفی در ۶/۲۱ (NH₂) چند خط طیفی ۷/۱ و ۷/۷ (H₂O آروماتیک)، یک خط طیفی در ۹/۲۲ (OH).

دی فنیل - ۲۹۱ سیکلوپنتادین ۱، $\text{C}_{17}\text{H}_{14}$

۱- آزمایش های مربوط به آبگیری از دی فنیل - ۳۳۰ سیکلوپنتن - ۲ ال ۴، (۴۷) حرارت دادن الکل ۴ در یک تصعید کننده و در خلأ، الکل ۴ تقطیر، و مقدار بسیار کمی کربور ۱، ایجاد می شود محلول این الکل در بنزن انیدرو مجاورت CuSO_4 انیدر بتدریج نابود می شود ولی در محلول انری CH_2MgI پس از سه روز در حرارت معمولی دست نخورده باقی می ماند.

۳- احیاء کلرو- ۳ دی فنیل- ۳ سیکلوپنتن- ۲ ان، ۱۱

به معلفی از ۴ گرم کلروستون ۱۱ (۳۹) در ۱۹۰ cc اترانیدر حدود ۱/۵ گرم اضافه نموده، در تازیکی، پس از ۴ ساعت و ۳۰ دقیقه، هیدرولیز و در ۲۰°- روی سو خشک می کنیم. ماده خام را با سیکلو هگزان شسته ۲/۱۵ g (۶۰% Rdt) دی سیکلوپنتن- ۳ ال ۱۳ تولید می شود. محلول سیکلو هگزانی را روی سیلیس کروماتو نموده ۳۷ g (۱۱% Rdt) کربور ۱ حاصل می شود.

۴- حذف عامل کربوکسیل، اسید دی فنیل- ۳ سیکلوپنتادین کربوکسیلیک ۲۰۰ mg اسید ۳ را در یک تصعید کننده و خلا و بتدریج از ۱۶۰ تا ۲۹۰° حرارت می کند. ماده ای است ناپایدار در حرارت معمولی، پایدار در ۲۰°-، بحالت محلول در بتدریج و در اسید استیک محتوی ۵/۰% اسید سولفوریک به سرعت نابود می شود. روی فلوئورسانس، فلوئورسان نیست، خالص کردن این کربور بوسیله انحلال در اتر و تبخیر شستشو با متانول انجام می شود ۷۲-۷۴° Finst

تجزیه

H ۶/۴۷ C ۹۳/۳۵ %

۶/۴۸-۶/۴۹ ۹۳/۲۱-۹۳/۳۰ %

طیف U.V: (۸۵۰۰) ۳۰۸، (۱۸۵۰۰) ۲۳۴ λ_{max}

طیف R.M.N (CCl₄) سه خط طیفی متمرکز در ۳/۴۲ H₂ در وضع

طیفی متمرکز در ۶/۳۸ و ۶/۶۰ H₂ در اوضاع ۳ و ۴، ۵/۴ Hz و ۳/۴ J،

۴/۱۱ Hz و ۵/۴ J (چند خط طیفی بین ۷/۲۵ و ۷ H₁) آروماتیک

دیمر ۱۷، بدست می آید. چنانچه کربور ۱، بحالت محلول در سیکلو هگزان جوشانده شود بر طبق کروماتوپلاک مخلوطی حاصل می شود و جسمی که در مخلوط فوق کمتر بود در این مخلوط بیشتر است که یکی از ایزومرهای دیمر ۱۷ شاید دیمر ۱۵ یا ۱۶ باشد.

(۲) حذف عامل کربوکسیل نمک اسید دی فنیل - ۳ و ۴ سیکلو پنتادین کربوکسیلیک ۱، ۳ در یک لوله کوچک شیشه ای نازک ۵۰۰ mg اسید ۳ را تحت خلأ قرار داده، این لوله را در یک لوله ضخیم شیشه ای محتوی Na_2CO_3 ۴۵۰ mg و ۱۵ cc آب، وارد می کنیم سپس این لوله شیشه ای را در خلأ مسدود و لوله شیشه ای داخلی را شکسته و در 120° مدت ۱۵ ساعت حرارت می دهیم، استخراج با اثر مخلوطی از سه ماده می دهد که روی کروماتوپلاک به سختی از یکدیگر جدا می شوند. بکمک شستشو با اثر ۱۵۰ mg (۳۷٪ Rdt) دیمر ۱۷، از محلول جدا می شود خالص کردن توسط انحلال در بنزن گرم و رسوب دادن بوسیله پنتان انجام شده است ۱۷۱-۱۷۲ Finst. کم محلول در اتانول، محلول در بنزن، حرارت 120° بحالت خشک با بحالت محلول در کربنات سدیم آبکی آن را تغییر نمی دهد، نور دادن به محلول بنزنی آن توسط یک لامپ بخارجیوه در فشار زیاد (فیلپس SP ۵۰۰) یک ماده کم محلول تولید می کند. فتواکسیداسیون حساس شده آن (کلروفرم و بلودومیلین) یک مخلوط ایجاد می کند.

تجزیه

H ۶/۴۷ C ۹۳/۵۳ : محاسبه
۶/۵۰ ۹۳/۳۷ : بدست آمده

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

۴۱۶، ۵۰۰، ۵۲۰ طیف U.V: (۱۷۰۰۰) ۲۹۰، (۴۳۰۰۰۰) ۲۳۰ λ_{max}

طیف R. M.N، یک گروه خط طیفی حدود ۶۰۰/۵۱ تا ۲/۰۵ (Jag\ Hz, Jab\ Hz, Hb\ Ha)

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

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

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

محلولی از ۱۰۰ mg ۱۷ دیمر و ۲۰۰ mg اسید پارانیتروپر بنزوئیک تهیه کرد.
 ۵ ساعت و ۳۰ دقیقه بوسیله اثر استخراج می‌کنیم بعد از شستشو ۹۰ mg (۸۷% Rdt)
 اپواکسید بدست می‌آید.

خالص کردن بوسیله کروماتوگرافی کمی روی پلاک، برای حذف مقدار کمی دی‌اپواک
 انجام می‌گیرد ۲۱۳-۲۱۴ Finst (بنزن).

تجزیه

C ۹۰/۲۳ : / - محاسبه H ۶/۲۴

۹۰/۳۷-۹۰/۲۳ : / - بدست آمده ۶/۳۲-۶/۵۴

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

طیف IR : ۸۹۰ و ۹۶۰ (C-O) ν

طیف R. M. N : یک گروه خط طیفی، حدود ۱/۷ و ۲/۰۵ (Ha و Hb) ۸ Hz, J_{ad}

حدود ۲/۴۵ و ۲/۶ (Hc و Hd) ۷/۵ Hz, J_{dev} ۱۴/۵ Hz, J_{cd} حدود ۲/۹۵ (He)

حدود ۳/۶ (Hh) چهار خط، J_{hg} ۳/۵ Hz, J_{he} ۹ Hz, J_{eh} حدود ۳/۵ Hz, J_{ec} حدود ۱۲ Hz, J_{ed} حدود ۱۴/۵ Hz

حدود ۳/۲ (Hf و Hg) حدود ۳/۶ (Hh) چهار خط، J_{hg} ۳/۵ Hz, J_{he} ۹ Hz, J_{eh} حدود ۳/۵ Hz, J_{ec} حدود ۱۲ Hz, J_{ed} حدود ۱۴/۵ Hz

(۷/۵ H_{۲۰}) آروماتیک

دی‌اپواکسید، ۲۰ $C_{21}H_{28}O_2$

معلقی از ۰/۳ g ۱۷ دیمر و ۱/۲ g اسید پارانیتروپر بنزوئیک در ۱۰ cc
 ۶ روز در حرارت معمولی ۰/۳ g (۹۳% Rdt) دی‌اپواکسید می‌دهد ۲۴۸-۲۴۶

طیف IR : ۸۹۵ ، ۹۶۰ (C-O) v

در حرارت معمولی اسید استیک بر این دی‌ایو اکسید اثر کرده مخلوطی تولید می‌کند که یک ماده زرد از همه بی‌تر است.

فتواکسید دی‌فنیل-۲۹۱ سیکلوپنتادین ۲۱ $C_{17}H_{11}O_2$

به محلولی از ۱۰۰ mg کربور ۱ و ۱ mg دی‌نفتیلن تیوفن در ۹۰ cc اثر که داخل ظرف محتوی یخ و نمک قرار گرفته مدت ۲۵ دقیقه نور داده شده سپس حلال در سرما تبخیر می‌گردد. خالص کردن بوسیله انحلال در اتر و تبخیر حلال، شستشو با مخلوط پنتان و اتر انجام می‌شود $102-103^\circ$ First

تجزیه

H ₅ /۶۵	۸۱/۳۱ : % محاسبه
۵/۶۴	۸۱/۵۷ : % بدست آمده

نایابیدار در حرارت معمولی، پایدار در 20° - از مخلوط $CH_3COOH - KI$ پد آزاد می‌کند. ایزومریزه شدن - محلول غلیظی از فتواکسید ۲۱ در متانول با ۱۰% پتاس را مدت یک ساعت در 20° - قرار می‌دهند، ستول ۸ تولید می‌شود.

سیس دی‌فنیل-۲۹۱ سیکلوپنتن-۲ دیول $C_{17}H_{11}O_2$ ، ۲۲ ۴۹۱

فتواکسید حاصل از فتواکسیداسیون ۱۰۰ mg کربور ۱ را در اترانیدر حل و $LiAlH_4$ اضافه می‌شود پس از دو دقیقه هیدرولیز ۷۱ mg (۷۰% Rdt) دیول ۲۲ تولید می‌شود $156-157^\circ$ First (بنزن) کم محلول در اتر و کلروفرم، قطبیت این دیول روی کروماتوپلاک کمتر از ایزومر ترانس آن می‌باشد (۷۴)

تجزیه

H ₆ /۳۹	C _{۸۰} /۹۲ : . / % محاسبه
۶/۷۵	۸۰/۶۷-۸۰/۸۹ : . / % بدست آمده

طیف U.V : (۱۶۰۰۰ ε) ۲۵۲ λ_{max}

يك خط طیفی در ۵/۷ (OH وضع ۱) دو خط طیفی در ۶/۴ (H اتیلنی در وضع ۳، ۳ Hz،
خط طیفی بین ۷ و ۵/۷ (H_۲ آروماتیک).

میتل - ۴ دی فنیل - ۱ و ۲ سیکلوپنتادین ۲، C_{۱۸}H_{۱۶}،

(۱) دی فنیل - ۳ و ۴ سیکلوپنتن - ۲ ان و CH_۲MgI - منیزین حاصل از ۰/۸ g و ۰/۸ g منیزیم را به محلول ۰/۴ g ستون ۲۳ در ۶۰ cc اتر انیدر اضافه نمود، در حر
پس از ۳ روز ۰/۲۵ g (۶۲% Rdt) کربور تولید می شود.

تبدیل ستون ۲۳ به الکل ۲۴ پس از ۳۰ دقیقه کامل است لیکن الکل متبلر
اسید استیک یا اسید استیک همراه با ۵/۵% H_۲SO_۴ الکل را نابود می کند.

(۲) احیاء استر ۳۹ به محلول ۰/۴ g استر ۳۹ در ۴ cc اتر انیدر ۰/۷ g H_۲O
شده پس از يك ساعت و ۳۰ دقیقه، هیدرولیز بوسیله ۱۰% H_۲SO_۴ ۰/۱۸ g (۵۵% dt)
تولید می شود ۷۹-۸۲ First بسیار محلول در اتر، در حرارت معمولی بتدریج از
(بطور کامل پس از سه ماه)

تجزیه

H ۶/۹۴ C ۹۳/۰۶ % محاسبه

۶/۹۱ ۹۲/۹۴ % بدست آمده

طیف U.V : ۳۲۰ (۹۰۰۰) ۳۳۵ (۳۱۸۰۰۰) λ_{max}

طیف R.M.N: دو خط طیفی در ۲/۱ (CH_۲، ۱۵ Hz) دو خط طیفی در ۳/۳۸

چند خط طیفی در ۶/۲۵ (H اتیلنی) يك گروه خط طیفی بین ۷ و ۷/۴ (۱۰% H_۲O)

فتواکسید میتل - ۴ دی فنیل - ۱ و ۲ سیکلوپنتادین ۲، C_{۱۸}H_{۱۶}O_۲، ۲۶،

به محلولی از ۰/۴۵ g کربور ۲ و ۵ mg بلودو میتیلن در ۳۵۰ cc کربور و فر

احیاء محلول ۱۰۰mg فتواکسید در اثر بوسیله IK و CH_3OOH مخلوطی تولید میکند

که از آن ۱۴mg يك ماده مطالعه نشده جدا شده است ۱۵۷-۱۵۸ Finst

سیس متیل - ۴ دی فنیل - ۱ - ۲ سیکلپنتن - ۲ دیول - ۱۰، ۹، ۸، ۷، ۶، ۵، ۴، ۳، ۲، ۱ $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$

به محلولی از ۱۰۰mg فتواکسید ۲۶ در ۲۵cc اترانیدر حدود ۶۰mg LiAlH_4 اضافه شده پس از ۳۰ دقیقه هیدرولیز، محصول ۶۳mg (۶۳% Rdt) است ۱۴۷-۱۴۸ Finst (بنزن) برای تهیه این دیول، CH_3MgI برستول ۸ اثر داده شد ولی آزمایش های متعدد در این مورد بی نتیجه و ستول دست نخورده باقی می ماند،

تجزیه

C ۸۱/۱۷	H ۶/۸۱	O ۱۲/۰۲
% محاسبه		
۸۱/۳۷	۶/۸۰	۱۲/۱۱-۱۲/۰۳
% بدست آمده		

طیف λ_{max} ۲۴۹ + U.V

طیف IR : ۳۴۰۰ ، ۲۵۸۰ $\nu(\text{OH})$

طیف R.M.N : يك خط طیفی در ۱/۴۵ (CH_2) ، يك خط طیفی در ۲/۴۲ (CH_2) ، يك خط طیفی بین ۷/۴ و ۷/۳ $(\text{H} \text{ تیلانی})$ چند خط طیفی بین ۷/۴ و ۷/۳ $(\text{H} \text{ آروماتیک})$

دی اپواکسی - ۱ و ۲ و ۳ و ۴ متیل - ۴ دی فنیل - ۱ و ۲ سیکلپنتان، ۲۷، $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$

محلول ۰/۳g فتواکسید ۲۶ در ۲۰cc بنزن را يك ساعت حرارت داده تبخیر بنزن ۱۷۸mg ماده ۲۷ (۶۰% Rdt) تولید می کند ۱۱۶-۱۱۷ Finst (اتانول)

C ۸۱/۷۹	H ۶/۱۰	O ۱۲/۱۱
% محاسبه		
۸۱/۸۵	۶/۰۰	۱۲/۳۵
% بدست آمده		

طیف R.M.N : يك خط طیفی در ۱/۵۸ (CH_2) ، چهار خط طیفی متمرکز در ۳/۳۷ $(\text{H} \text{ در وضع ۳})$ چند خط طیفی بین ۷/۴ و ۷/۳ $(\text{H} \text{ آروماتیک})$

لاکتون اسید هیدروکسی - ۴ (هیدروکسی - ۲ فنیل - ۲ اتیل) - ۲ فنیل - ۴ بوتیريك ۳۲، $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$

محاسبه : % C ۷۶/۵۷ H ۶/۴۳

بدست آمده : % ۷۶/۴۹-۷۶/۷۱ ۶/۷۰

طیف U.V : ۲۵۲، ۲۵۷، ۲۶۳ λ_{max}

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

طیف R.M.N : چند خط طیفی بین ۱/۷ و ۳ (H δ غیر بنزیلی) شامل یک خط پهن در ۶/۲ که با افزایش D₂O ناپدید می شود (OH) چهار خط طیفی متمرکز در ۹/۹ بنزیلی در ۷/۲ تا ۷/۴ (H α آروماتیک) سه خط طیفی متمرکز در ۵/۵ (H بنزیلی در حلقه J₁Hz) چند خط بین ۲/۷ و ۷/۴ (H α آروماتیک)

لاکتون اسیدسیس دی فنیل-۴۹۳ سیکلوپنتان دیول-۴۹۳ کربو کسلیک ۳۰-O-

۱- ۵۰ mg دی هیدروکسی اسیدسیس ۲۸ را مدت ۳ ساعت در خلاء و حرارت ۶۰° می دهیم، استخراج با اتر شستشو با Na₂CO₃، محلول اتری ۲۳ mg (۵۰% Rdt) لاکتو تولید می کند.

۲- محلول ۵۰ mg دی هیدروکسی اسیدسیس ۲۸ در ۲cc اسید استیک را مدت ۴ در ۱۰۰° حرارت قرار داده، استخراج با اتر ۲۰ mg (۴۳% Rdt) لاکتون ۳۰ تولید می کند. Finst ۲۱۲-۲۱۴° (اتانول).

تجزیه

محاسبه : % C ۷۷/۱۲ H ۵/۷۵

% بدست آمده : ۷۶/۹۹ ۵/۷۸

طیف U.V (اتر) : ۲۵۳، ۲۵۸، ۲۶۶ λ_{max}

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

هیدروکسی متیل-۴ دی فنیل-۲۱ سیکلوپنتان دیول-۳۳ $C_{18}H_{17}O_2$

به معلق از ۱۰۰ mg هیدروکسی لاکتون ۳۰ در ۱۰ cc اتر اتیدر ۷۰ mg $LiAlH_4$ اضافه شده پس از ۱۲ ساعت، هیدرولیز، استخراج با اتر ۸۱ mg (۸۰% Rdt) ماده ۳۳ حاصل می شود.

اسید سیس ۲۸ در همین شرایط احیا شده ماده ۳۳ تولید می کند $100-104^\circ$ First (بنزن) بنظر می رسد که با تبخیر کند محلول بنزنی بلورهای دیگری ظاهر می شود

$125-127^\circ$ First

تجزیه

C ۷۶/۰۳ H ۷/۰۹ % محاسبه

۷/۲۴-۷/۲۵ ۷۶/۱۶-۷۶/۲۰ % بدست آمده

طیف U.V: ۲۵۳ ، ۲۵۹ ، ۲۶۵ λ_{max}

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

طیف R.M.N: يك خط طیفی در ۱/۹ (HO۲ بنزلیك) يك خط طیفی بین حدود ۳/۷-۳/۸

(HO مر بوط به CH_2OH -) دو خط طیفی متمرکز در ۳/۶ و ۳/۷ (مر بوط به هیدروکسی متیل J_{H-H})

چند خط طیفی بین ۱/۷ و ۲/۲ بین ۲/۶ و ۳/۳ (H۵ حلقه) يك خط طیفی در ۷/۱۵ (H۱۰ آروماتیک)

اسید دی فناسیل استیک ۳۱ ، $C_{18}H_{17}O_2$

معلق از ۱۰۰ mg دی هیدروکسی اسید ترانس ۲۹ در ۱۰ cc اسید استیک ، مدت ۲۴ ساعت در 110° حرارت داده شده ، استخراج با اتر يك ماده خنثی می دهد که مطالعه نشده ، ۶۸ mg (۶۸% Rdt) اسید دی فناسیل استیک ۳۱ نیز بدست می آید

اسید دی فنیل-۳ و ۴ سیکلوپنتادین کربو کسلیک-۱ ، ۳ ، $C_{18}H_{17}O_2$

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

۹ cc اسید استیک محتوی ۱/۲٪ H_2SO_4 مدت ۶ دقیقه در ۱۰۰° حرارت داده می شود، آب به محیط اضافی کرده با اتر استخراج می کنند محلول اتری را با محلول CO_2 از محلول خنثی کمی هیدروکسی لاکتون ۳۰ بدست می آید. محلول قلیائی را بوسیله O_2 اسیدی کرده ۳۶g/۰ (Rdt%۸۲) اسید ۳ تولید می شود.

(۳) آگیری از دی هیدروکسی اسید ترانس، ۲۹- معلقی از ۴g اسید ترانس ۱۰۰ cc اسید استیک ۱/۲٪ H_2SO_4 تهیه کرده، باهم زدن در ۱۰۰° قرار می دهیم، مبنفش سپس زرد پررنگ می شود، بمحض اینکه اسید کاملاً حل شد (۵ دقیقه)، آب اضافه کرده، استخراج با اتر، شستشو با کربنات سدیم، اسیدی شدن محلول قلیائی ۲/۹) اسید ۳ تولید می کند و محلول خنثی ۳g/۰ (Rdt%۸) هیدروکسی لاکتون ۳۰ می دهد. $Finst\ 237-238$ (اتانول)، کم محلول در حلالهای معمولی. محلول قلیائی نابود می شود ولی در خلاء و مجاورت بازهای قوی تغییر نمی کند. در هوا محلول اسید قرمز می شود

تجزیه

H ۵/۳۸ C ۸۲/۴۲ % محاسبه

۵/۴۷ ۸۲/۴۴ % بدست آمده

طیف U.V: $(12000)335(42000)245\lambda_{max}$

طیف IR: بین ۲۵۰۰ و ۳۵۰۰ $\nu(HO)$ و ۱۶۸۰ $\nu(C=O)$

فتواکسیداسیون اسید دی فنیل -۳ و ۴ سیکلوپنتادین کربوکسیلیک -۱

محلولی از ۲۰۰mg اسید ۳ و ۲mg بلودومتیلن در ۲۰۰cc کلروفرم را در ۳۵ ثانیه در مقابل نور قرار داده. پس از حذف بلودومتیلن، محیط را با کربنات سدیم از محلول خنثی بوسیله تبلور نویتی در بنزن ۳۵mg (Rdt%۱۸) دی فنیل ۱ و ۲ بدست می آید. ۳۵، ۴ و ۱- ۹۷mg (Rdt%۵۰) ستول ۸ بدست می آید. اسیدی کردن

جسمی است خیلی محلول در اتر و اتانول $121-122^{\circ}$ First (بنزن)

تجزیه

محاسبه : C ۸۱/۵۸ H ۵/۶۴ O ۱۲/۷۹

بدست آمده : ۸۱/۳۹ ۵/۶۰ ۱۲/۸۴

طیف U.V : $228(412000) \cdot 253(15000) \cdot 293(14500)$ λ_{max}

طیف IR : $\nu(C=O) 1690, 1670$

طیف R.M.N : يك خط طیفی در $2/3$ (CH_2) يك خط طیفی در $6/9$ (H اتیلانی) چندخط طیفی بین $7/2$ و $7/6$ ($H\alpha$ آروماتیک) چندخط طیفی بین $7/8$ و $8/1$ (H_2 ارتوگروه بنزوئیل) برای حلقوی شدن دیون ۳۵ کافی است مدت ۲۰ دقیقه آن را با محلول پتاس ۱۰٪ در متانول حرارت دهند که در نتیجه ستول ۸ تولید می شود.

اسید دی اپواکسی - ۱-۲۹ ۴۲۹ دی فنیل - ۳-۴۹ سیکلوفنتان کربوکسیلیک - ۳۶،۱



کم محلول در حلالهای معمولی $235-237^{\circ}$ First (اتانول)

تجزیه

محاسبه : C ۷۳/۴۶ H ۴/۸۰ O ۲۱/۷۵

بدست آمده : ۷۳/۳۸ ۴/۹۱ ۲۱/۵۴-۲۱/۸۱

طیف IR : $\nu(C=O) 1715$ ، چند خط طیفی بین ۲۵۰۰ و ۳۵۰۰ $\nu(OH)$

فتواکسیداسیون نمک اسید ، ۳

به محلولی از ۱۰۰ mg اسید ، ۳ ، ۱ mg بلودومتیلن در ۱۰۰ cc متانول $NaHCO_3$ ۱۵۰ mg

اضافه شده مدت ۱۵ دقیقه در مجاورت نور قرار می دهیم ۹۱ mg (۹۵٪ Rdt) ستول ۸ تولید می شود.

تجزیه

محاسبه % : C ۸۲/۵۴ H ۵/۸۴

بدست آمده % : ۸۲/۳۲-۸۲/۰۱ ۵/۶۳-۵/۹۱

طیف U.V : $\lambda_{\max}$ ۲۴۵ ، ۳۴۰

طیف I.R : ν (C=O) ۱۷۰۵

طیف R.M.N : یک خط طیفی در ۳/۸۲ (CH_۲) دو خط طیفی متمرکز در ۳/۸۵ (J۱۶HzCH_۲) ، دو خط طیفی متمرکز در ۷/۳ (H۱۰ آروماتیک) سه خط طیفی متمرکز در ۷/۶ (H اتیلنی J۱۶Hz)

فتواکسید استر ۴۰ ، C_{۱۰}H_{۱۰}O_۲

محلولی از ۲۰۰mg استر ۳۹ ، ۲mg بلودومتیلن در cc ۱۸۰ کلروفرم را مدبر دقیقه در مجاورت نور قرار داده پس از تبخیر حلال و حذف بلودومتیلن ۲۰۰mg (۹۰% yield) فتواکسید ۴۰ حاصل می شود خالص کردن بوسیله انحلال در بنزن و رسوب دادن توسط بن انجام می شود . Finst ۱۳۴-۱۳۸

بجالت محلول بتدریج ایزومریزه می شود.

تجزیه

محاسبه % : C ۷۴/۰۱ H ۵/۲۳ O ۲۰/۷۶

بدست آمده % : ۷۴/۴۲ ۵/۱۱ ۲۰/۵۳-۲۰/۶۵

طیف U.V : $\lambda_{\max}$ ۲۵۵ (انز)

طیف IR : ν (C=O) ۱۷۶۰

طیف R.M.N : چهار خط طیفی متمرکز در ۲/۸۲ (J۹HzCH_۲) ، دو خط طیفی

دی هیدروکسی - ۱ و ۲ دی فنیل - ۳ و ۴ سیکلوپنتن - ۲ کربوکسیلات.

متیل ۴۵، $C_{11}H_{14}O_2$

$MgBr_2$ و MgI_2 محلول در اتر انیدر فتواکسید ۴۰ را احیا کرده هالوژن و یک مخلوط

که محتوی دیول است تولید می کند.

به محلولی از ۱۰۰ mg فتواکسید ۴۰، در ۱۰ cc اتر، KI ۱۰۰ mg، ۱ cc آب، ۳

قطره اسید استیک اضافه کرده یک ساعت هم میزنیم ۱۰۰ mg (۱۰۰% Rdt) دی هیدروکسی استر

۴۵ بدست می آید $Finst$ ۱۱۸-۱۲۰ (گزیلن) محلول در متانول و اتانول، $LiAlH_4$ آنرا

احیا و تریول ۴۶، تولید می شود:

تجزیه

C ۷۳/۵۳ H ۵/۸۵ O ۲۰/۶۲ % محاسبه

% بدست آمده: ۷۳/۵۹ ۵/۹۴ ۲۰/۵۳-۲۰/۷۴

طیف $U.V$: λ_{max} ۲۵۳

طیف IR: $\nu(C=O)$ ۱۷۳۰، $\nu(OH)$ ۳۵۷۰ + ۳۵۲۰

طیف R.M.N: چهار خط طیفی متمرکز در ۲/۷۳ (J ۱۴/۵ Hz CH_2)، دو خط طیفی

منفرد ۳/۵۶ و ۴/۰۵ (HO_2)، یک خط طیفی در ۳/۸۱ (CH_2)، یک خط طیفی در ۶/۲۶

(H اتیلنی)، چند خط طیفی بین ۷/۱ و ۷/۶ (H آرومانیک)

هیدروکسی متیل - ۱ دی فنیل - ۳ و ۴ سیکلوپنتن - ۲ دیول - ۱ و ۲

۴۶، $C_{11}H_{14}O_2$

به محلولی از ۱۰۰ mg فتواکسید ۴۰، در ۱۱۰ CC اتر انیدر، حدود ۲۰۰ mg $LiAlH_4$

اضافه، پس از ۲۰ دقیقه، هیدرولیز، استخراج ۷۶ mg (۸۳% Rdt) تریول ۴۶ بدست می آید

$Finst$ ۱۳۲-۱۳۳ (بنزن)،

طیف IR : ۳۳۸۰ ، ۳۵۶۰ $\nu(\text{OH})$

اکسیداسیون تریول- محلول اثری تریول را با کمی H_2IO_4 و چند قط
ساعت بهم می‌زنیم و ستول ۸ را جدا می‌کنیم.

هیدروپراکسی- ۱ متوکسی- ۴ دی‌فنیل- ۳-۴۹ سیکلوپنتن- ۲ کربوکسی

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5$

به ۳۰۰ mg فتواکسید ۴۰ ، ۲۰ cc متانول محتوی ۱٪ H_2SO_4 اضافه
کربنات سدیم اضافه می‌کنیم، تبخیر متانول، استخراج با اتر ۱۶۷ mg (۵۰٪
تولید می‌شود، چنانچه زمان واکنش اضافه شود یک اسید غیر متبلور ایجاد
کردن بوسیله انحلال در اتر و تبخیر آن صورت می‌گیرد $131-132^\circ \text{inst}$
می‌شود .
تجزیه

$\text{H}_5/92$

C ۷۰/۵۷ : محاسبه

۵۹۵ - ۵۹۱

۷۰/۳۸ - ۷۰/۳۸ : بدست آمده

طیف U-V : λ_{max} ۲۸۵

طیف IR : ۲۸۳۰ ، $\nu(\text{C-H})$ ، ۱۶۳۰ ، $\nu(\text{C}=\text{C})$ ، ۱۷۴۰ ، $\nu(\text{OH})$ ۳۵۰۰

طیف R.M.N : یک خط طیفی در ۷/۶۶ (CH_2) ، یک خط طیفی در

یک خط طیفی در ۳/۷۸ (CO_2CH_2) یک خط طیفی در ۶/۵۷ (H) اتیلنی

۷/۱۵ و ۷/۶ $(\text{H} \text{ آروماتیک})$ یک خط طیفی در ۹/۴ (OH)

متوکسی- ۴ دی‌فنیل- ۳-۴۹ سیکلوپنتن- ۲ ان ۴۸ ، $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_5$

به ۲۸۰ mg هیدروپراکسی استر ۴۷ ، ۵ cc محلول ۱۰٪ پتان در

طیف IR : $\nu(\text{C}=\text{O})$ ۱۶۹۰ ، $\nu(\text{C}-\text{H})$ ۲۸۳۰ (OCH_3) :

طیف R.M.N : چهار خط طیفی متمرکز در ۸۵/۲ ($\text{J}_{\text{H}} \text{HzCH}_3$) ، يك خط طیفی در

۲۳/۲ (OCH_3) ، يك خط طیفی در ۸۵/۶ (H اتیلنی) ، چند خط طیفی بین ۷۷/۲ و ۷۵/۷ (H_{10}) آروماتیک

دی اپواکسیه - ۱-۴۹۲۹۲۹۱ دی فنیل - ۴۹۳ سیکلوپنتان کربو کسيلات متیل ۴۱ $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2$

حرارت دادن فتواکسید ۴۰:

۱- در حالت جامد - ۲۰۰ mg فتواکسید ۴۰ ، را مدت ۵ دقیقه در خلاء ، ۱۰۰° حرارت

می دهیم ، ۱۰۰ mg دی اپواکسی استر (۸۵ % Rdt) تولید می شود.

۲- در حالت محلول - فتواکسید حاصل از فتواکسیداسیون ۵ g / ۰ استر ۳۹ ، رادکلر و فرم

حل کرده ، ۱۵ دقیقه می جوشانیم ۴۵ g / ۰ (۷۰ % Rdt) ، ماده ۴۱ ایجاد می گردد ۱۲۵-۱۲۳ Finst (متانول).

تجزیه

C ۷۴/۰۱ H ۵/۲۳ O ۲۰/۷۶ % محاسبه

۲۰/۴۳ ۵/۳۶ ۷۴/۲۱ % بدست آمده

طیف IR : $\nu(\text{C}=\text{O})$ ۱۷۳۰

طیف R.M.N : چهار خط طیفی متمرکز در ۸۶/۲ ($\text{J}_{\text{H}} \text{HzCH}_3$) ، يك خط طیفی در

۸۵/۳ (CH_3) ، يك خط طیفی در ۱۵/۴ (CH) ، يك خط طیفی ۲۳/۷ (H_{10}) آروماتیک).

صابونی شدن - اپواکسی استر ۴۱ را مدت ۵ دقیقه در مجاورت محلول پتاس ۱۰ % متانول

قرار داده ، تبخیر متانول ، استخراج با اثر دی اپواکسی اسید ۳۶ ، تولید می کند.

هیدروکسی متیل - ۱ اپواکسی - ۴۹۲ دی فنیل - ۴۹۳ سیکلوپنتانول - ۴۲ $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$

به محلولی از ۱۰۰ mg دی اپواکسی استر ۴۱ در ۹ cc اتر انیدر حدود ۲۰۰ mg ،

LiAlH_4 ، اضافه شده پس از يك دقیقه و ۳۰ ثانیه ، هیدرولیز ، استخراج ۴۳ mg (۴۶ % Rdt)

- 1901, **8**, 1; IRVING, *J. chem. Soc.*, 1901, 61, 1326.
- (11) F. L. FAYSON et R. J. WILLIAMS, *J. chem. Soc.*, 1901, 4150.
- (12) J. WISCHNIEWSKI et F. H. NEWMANN, *Liebigs Ann.*, 1898, 302, 223.
- (13) J. WISCHNIEWSKI et H. CARPENTIER, *ibid.*, 1898, 302, 223.
- (14) N. ZIEGLER et R. SCHNITZ, *ibid.*, 1925, 445, 266.
- (15) C. F. H. ALLEN et J. A. VASALLAS, *J. amer. chem. Soc.*, 1935, **55**, 1381.
- (16) G. D. SCHRYVER, *Angew. Chem.*, 1952, **64**, 121; *ibid.*, 1956, **68**, 258.
- (17) G. D. SCHRYVER, W. MÜLLER et H. PERNAU, *Angew. Chem.*, 1957, **69**, 373.
- (18) J. MURRY, *Thèse d'ingénieur-docteur*, Paris, 1957.
- (19) Ch. DUFRASSE, G. RIO et J.-J. BASSELIER, *C.R. Acad. sci.*, 1958, **246**, 1649; J.-J. BASSELIER, *Thèse d'ingénieur-docteur*, Paris, 1960; J.-J. BASSELIER, *C.R. Acad. sci.*, 1964, **258**, 2851.
- (20) Ch. DUFRASSE, A. ÉTIENNE et J. MURRY, *C.R. Acad. sci.*, 1957, **244**, 1179.
- (21) J.-J. BASSELIER et J. P. LE ROUX, *ibid.*, 1963, **268**, 979.
- (22) Ch. DUFRASSE, A. ÉTIENNE et J.-J. BASSELIER, *ibid.*, 1967, **244**, 2209.
- (23) Ch. DUFRASSE, A. ÉTIENNE et J. MURRY, *Bull. Soc. chim.*, 1957, **21**, 1201.
- (24) J.-J. BASSELIER et Mlle M.-J. SCHOLL, *C.R. Acad. sci.*, 1965, **258**, 6462; Mlle M.-J. SCHOLL, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1966.
- (25) N. M. RISALES 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.*, 1963, **85**, 3879; 1968, **90**, 975.
- (26) G. RIO et M. CHARLES, Journées de chimie organique, Société chimique de France, Orsay, septembre 1968; *C.R. Acad. Sci.*, série C, 1969, **268**, 1960.
- (27) W. R. BARNFORD et T. S. STEVENS, *J. chem. Soc.*, 1952, 4735; J. W. POWELL et M. C. WHITING, *Tetrahedron*, 1959, **7**, 395; L. FRIEDMAN et H. SRECHTER, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 5512.
- (28) W. G. DALWEN 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. SRECHTER, J. BAYLESS et L. FRIEDMAN, *ibid.*, 5736.
- (30) Ch. DUFRASSE, G. RIO et W. A. BURNIS, *C.R. Acad. sci.*, 1957, **244**, 2674.
- (31) A. POSCH, *Berichte*, 1895, **28**, 2102.
- (32) E. LARSSON, *Trans. Chalmers Univ. Technol. Gathenburg*, 1946, **51**, 11; *Chem. Abstr.*, 1947, **41**, 4459 h.
- (33) H. H. WASSERMAN et M. J. GORDUNOFF, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 4568.
- (34) Ch. DUFRASSE 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. DUFRASSE, G. RIO et A. RANION, *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, **67**, 673.
- (39) C. F. H. ALLEN et E. W. BRANAGEL, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 3338.
- (40) J.-J. BASSELIER, *C.R. Acad. sci.*, 1964, **258**, 2851.
- (41) H. BURTON et C. W. SHOPPER, *J. chem. Soc.*, 1934, 201.
- (42) H. BURTON et C. W. SHOPPER, *ibid.*, 1939, 567; H. A. WEIDLEICH et M. MEYER-DELIUS, *Berichte*, 1951, **74**, 1195.