

دی فنیل - ۲۹۱ 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 و استرمتیلیک اسید، فتواکسید هائی تولید می کنند که قابل جدا کردن هستند، ساختمان آنها بوسیله واکنش های شیمیائی مشخص شده: واکنش هائی در محیط اسیدی و بازی، ایزومر بزه 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-۲۹۱ سیکلوپنتادین، ۱ (نظیر 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 ۴۹۱ (۷،۱۰) نری فنیل-۴۹۳

1

CH₃
2COOH
3

ما نیز توانستیم دی فنیل- ۲۹۱ 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- ۲۹۱ تترافنیل- ۴۳ و ۱۸ (۱۹، ۱۸) متیل- ۲ تترافنیل- ۱ و ۳ و ۵ (۵) پنتافنیل- ۱ و ۲۰ (۲۱، ۲۰)، هگزافنیل (۱۸) تترافنیل- ۱ و ۳ و ۴ فولون (۱۹، ۲۲) پنتا آریل سیکلوپنتادین (۱۸، ۲۰، ۲۳، ۲۴) تترافنیل 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).

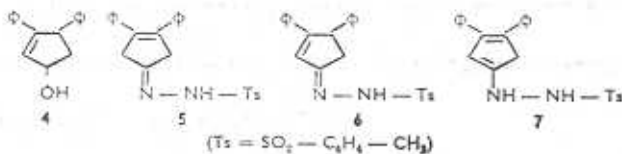
ما فتواکسیداسیون دی فنیل- ۲۹۱ سیکلوپنتادین ۱ و مشتقات متیل، ۲ آنرا بررسی کرده ایم، دو هیدروکر بور و همچنین استر متیلیک اسید، ۳ فتواکسید تولید می کنند در صورتی که اسید، فتواکسید نمی دهد. برخی تغییرات شیعیاتی مطالعه شده اند.

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

۱- دی فنیل- ۲۹۱ سیکلوپنتادین، ۱

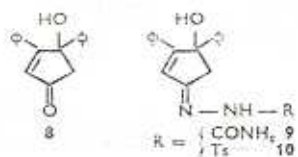
ابتدا کوشش کردیم که از دی فنیل- ۳۳ سیکلوپنتن ۲- ال- ۱، ۴ (۳، ۴) آنتی تقطیر (۸، ۹) و بدور متیل منیزیم (بعد در تهیه متیل- ۴ دی فنیل- ۱ و ۳ مشاهده خواهیم کرد) روی این الکل اثری نداشتند. سولفات مس انیدر معمولی این ماده را نابود می کند.

کوشش شد که از کاربرد تبدیل پاراتلوثن سولفونیل هیدرازون ها (توز) به اولفین (۲۷، ۲۸، ۲۹) در مورد مشتقات دودی فنیل- ۳۳ سیکلوپنتن ان، ۵ و

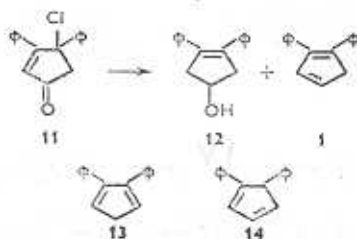


توزیل هیدرازون های، ۵ و ۶ در حالت جامد بی رنگ می باشند ولی ماده، ۶ در مجاورت نور خورشید حتی خیلی ضعیف به سرعت زرد می شود، این ماده فتوکرم است زیرا که با حل شدن و تبخیر حلال در تاریکی بی رنگ می شود. رنگین شدن سمی کار بازون این دو ستون، در مجاورت نور تذکر داده شده است (۴۳).

بر عکس، سمی کار بازون، ۹ حاصل از ستول، ۸ فتوکرم نیست ولی توزیل هیدرازون، ۱۰ کمی. فتوکرم است. آزمایش های آبگیری 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 LiAlH₄ 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.

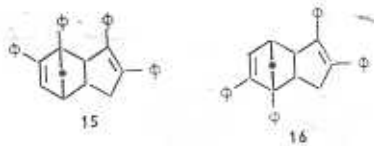


مانند دیگر فنیل سیکلوپنتادین ها این کر بورنیز با ایزومر همراه نیست و از سه ساختمان

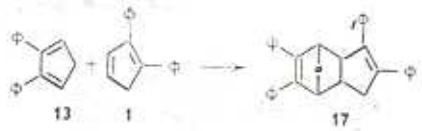
معمولاً برتری آن در مجاورت سولفات مس افیدر، تابش در می شود، به همین جهت آن مجاورت سولفات مس انیدر از بین می رود (۷۳ و ۷۴).

حرارت دادن دی فنیل - ۱ و ۲ سیکلوفنتادین در لوله بسته و خلاء مخلوطی از ایجاد می کند که یکی از آنها به سختی جدا شده است. برعکس، تقطیر این دیم دی فنیل - ۱ و ۲ سیکلوفنتادین، ۱ تولید می کند.

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

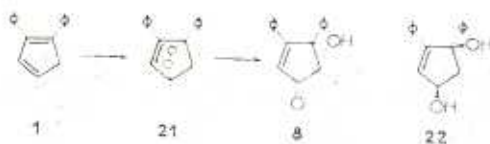


احتمال ساختمان، ۱۷ از دو ساختمان دیگر ۱۵ و ۱۶ بیشتر است، این سنتر دینیک بین دی فنیل - ۲ و ۳ سیکلوفنتادین، ۱۳ (دین) و دی فنیل - ۱ و ۲ سیکلوفیلودین) تولید می شود.



از اثر اسید پارانیتر و پر بنزوتیک بر دایمر ۱۷ یک مونواپواکسید با ساختمان تشکیل می شود. اثر طولانی اسید پارانیتر و پر بنزوتیک بر این دایمر یک دی اپواکسید که ساختمان ۲۰ برای آن پیشنهاد می شود.

فتواکسیداسیون حساس شده دی فنیل - ۲۹۱ 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 - ۲۹۱ سیکلوپنتادین، ۱ می باشند.



II- متیل - ۴- دی فنیل - ۲۹۱ سیکلوپنتادین، ۲

این هیدروکربور از اثر بدور 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.

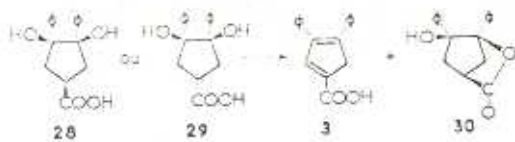
از احیاء فتواکسید ۲۶ سیس دیول ۲۵ به وجود می آید. برای تهیه این دیول یا ایزومر ترانس آن، در حالهای مختلف بدور متیل منیزیم بر ستول ۸ اثر داده شده که در تمام آزمایش ها ستول ۸ بدون تغییر باقی می ماند.

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



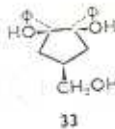
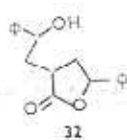
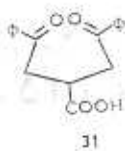
III- اسید دی فنیل-۴۹۳-سیکلوپنتادین کربوکسیلیک-۳۰۱

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

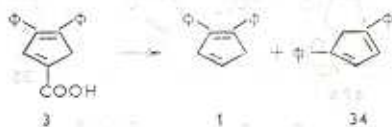


دودی هیدروکسی اسید ۲۸ و ۲۹ از احیاء اسید دی فناسیل استیک، ۳۱ تشکیل می شوند، در این واکنش يك ماده فرعی خنثی بمقدار کم تولید می شود، مه های آن نشان می دهند که لاکتون ۳۲ است.

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

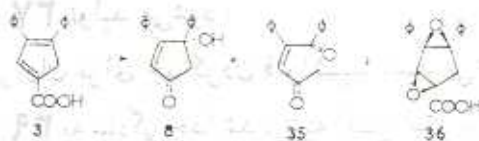


۳۴ که مقدار این دو جسم بسیار کم است. مهاجرت های مشابهی برای فنیل مشاهده شده است (۷)



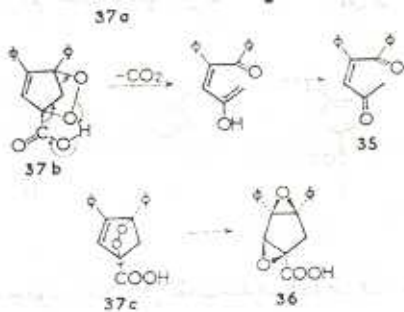
حرارت دادن اسید در محلول آبکی کربنات سدیم (در ظرف بسته و خلاء، برای جلوگیری از اتواکسیداسیون اسید) دی فنیل-۲۱ سیکلوپنتادین تولید نمی کند، بلکه مخلوطی از چند دایمر بوجود می آید که دایمر ۱۷ جدا شده است.

فتواکسیداسیون 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.



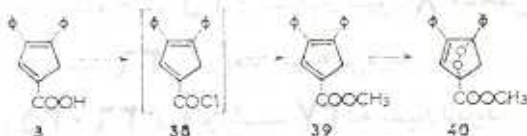
ساختمان دی ستون ۳۵ که از باز شدن حلقه پنج عضوی تشکیل می شود و همچنین آرایش سپس آن بوسیله ستولی شدن ساده جسم ۳۵ و تشکیل ستول ۸ مشخص شده است. طریقه تعیین ساختمان دی اپواکسی اسید ۳۶ را، بعد خواهیم دید.

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 باک 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 ۳ و یک ۱ 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 الکترولیت کننده عامل کربوکسیل ۳۷c تولید می‌شود.

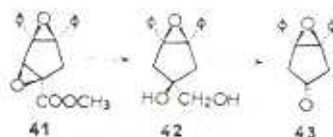
گرچه کوشش‌های فراوان برای جدا کردن فتواکسید اسید بی‌نتیجه بود ۴۰ حاصل از استر متیلیک ۳۹ به سادگی جدا شد. تهیه این استر، بوسیله دی‌سولفات میتل بر نمک اسید و یا استری شدن مستقیم، امکان پذیر نبود ولی کلرور اسید ۳۸ تهیه شد.



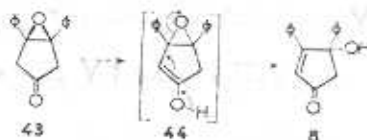
فتواکسیداسیون استر ۳۹، در حرارت معمولی انجام می‌شود، لازم بتذکر این است که کسبختگی عوامل اسید و استر مواد ۳ و ۳۹ در واکنش فتواکسیداسیون بر یکدیگر کندکننده ندارد زیرا که سرعت این واکنش‌ها تا حدی برابر سرعت واکنش فتواکسیداسیون است.

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.

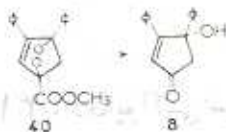


اپواکسی ستون ۴۳، تحت تأثیر اسید یا بازویا بوسیله جذب روی سیلیس به سادگی ستول
 ۸، تولید می کند این واکنش را می توان با تشکیل انول ۴۴، یا انولات مربوطه تفسیر کرد.
 واکنش های ایزومریزه شدن مشابه، کمتر مشاهده شده است (۳۳).

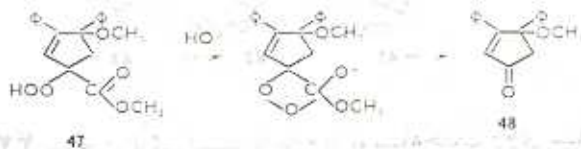


برخی از خواص فتواکسید ۴۰، مطالعه شده.

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 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 بصورت انجام می شود.



طیف R.M.N ماده ۴۷. نشان می دهد که خالص است لیکن وجود دو ایزومر 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 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 پیکین-المر ۲۵۷ و طیف های U.V به کمک دستگاه پیکین-المر ۱۳۷ ثبت شده اند. حلال های مورد استفاده در R. M. N، CDCl_3 (رفرانس داخلی)، $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 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 سیکلواننتن-۳ ال، $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ ۵، مخلوطی از ۱۰۰ mg دی فنیل-۳ و ۳ سیکلواننتن-۳ ال (۳۷)، ۱۰۰ mg توزیل هیدرازین، ۱ cc اتر و ۳ قطره $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 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 $198-196$ 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	بدست آمده

طیف R. M. N [DMSO(D₆)] ! خط طیفی منفرد در ۲/۳۶ (CH_2) یک جفت خط طیفی

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

اینزومر بزه شدن کند - محلولی از ۵۰ mg توزیل هیدرازون در ۱/۵ cc متانول پطاس تهیه کرده پس از ۱۳ روز (در حرارت معمولی) تبخیر متانول، استخراج با اتر، کردن محلول قلیائی ۴۰ mg توزیل هیدرازون مزدوج ۶، تولید می کند (Rdt% ۸۰).
 توزیل هیدرازون دی فنیل - ۳ و ۴ سیکلوپنتن - ۲ ان ۶، $C_{17}H_{17}N_2O_2S$ ، در حرارت معمولی مخلوطی از ۱۵g / ۰/۱۵g استول ۲۳، ۰/۲g / ۰/۲g توزیل هیدرازون و ۰/۵ cc اسید تهیه در تاریکی قرار می دهیم پس از یکساعت با اتر و آب شسته ۰/۲۵g / ۰/۲۵g توزیل تولید می شود (Rdt% ۹۷) ۲۲۴-۲۲۶ Finst (پنتان - $CHCl_3$)
 ماده ای 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% پطاس پس از ۲۴ ساعت در ۲/۳ و ۲/۴ [DMSO(D₂O)]. R.M.N طیف دوخط طیفی متمرکز در ۴/۶۴ (H در وضعیت ۴، J_HHZ) يك خط طیفی در ۷/۸ (وضع ۲) چند خط طیفی بین ۷ و ۷/۸ (H_{۱۵} آروماتیک)، يك خط طیفی (NH) ۱۰/۸.

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

۷/۳۶ ۶/۸۳ ۵/۳۱ ۶۹/۱۵ % بدست آمده

طیف IR: (KBr) $\nu(C=C)$ ۱۶۲۰، $\nu(NH)$ ۳۱۸۰، $\nu(OH)$ ۳۴۹۰

در مجاورت نور خورشید کمی رنگین می شود. محلول بنزنی آن در صفر درجه حرارت بوسیله $SOCl_2$ و پیریدین آب از دست داده ماده متبلور بنفش رنگی ایجاد که به سرعت نابود می شود. سمی کاربازون هیدروکسی - ۴ دی فنیل - ۳ و ۳ سیکلوپنتن ال ۹، $C_{18}H_{17}N_2O_2$ معلقی از ۱۰۰ mg استول ۸، ۱۰۰ mg کلرئیدرات سمی کاربازید 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

۵/۰۳ : ۷۰/۲ : بدست آمده

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

طیف R.M.N [DMSO(D₂O)]: چهار خط طیفی متعکزی در ۲/۹۱ (CH₂) (۱۸HZ)

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 ۷/۲ و (H₂O آروماتیک)، یک خط طیفی در ۹/۲۲ (OH).

دی فنیل - ۲۹۱ سیکلوپنتادین ۱، $C_{17}H_{14}$

۱- آزمایش های مربوط به آبگیری از دی فنیل - ۳۳ سیکلوپنتن - ۲ ال ۴، (۴۷) حرارت دادن الکل ۴ در یک تصعیدکننده و در خلاء، الکل ۴ تقطیر، و مقدار بسیار کمی کربور ۱، ایجاد می شود محلول این الکل در بنزن اتیدرو مجاورت $CuSO_4$ انیدر بتدریج نابود می شود ولی در محلول اثری CH_2MgI پس از سه روز در حرارت معمولی دست نخورده باقی می ماند.

۳- احیاء کلر و ۳ دی فنیل-۳ سیکلویپنتن-۲ ان، ۱۱

به معلقی از ۴ گرم کلر و ستون ۱۱ (۳۹) در ۱۹۰ cc اتر انیدر حدود ۱/۵ گرم اضافه نموده، در تاریکی، پس از ۴ ساعت و ۳۰ دقیقه، هیدرولیز در ۲۰°- روی سو خشک می‌کنیم. ماده خام را با سیکلوهگزان شسته ۲/۱۵ g (۶۰% Rdt) دی فنیل سیکلویپنتن-۳ ال ۱۳ تولید می‌شود. محلول سیکلوهگزان را روی سیلیس کروماتو نموده ۰/۳۷ g (۱۱% Rdt) کر بور ۱ حاصل می‌شود.

۴- حذف عامل کر بوکسیل، اسید دی فنیل-۳ سیکلویپنتادین کر بوکسیلیا ۲۰۰ mg اسید ۳ را در یک تصعید کننده و خلا و بتدریج از ۱۶۰ تا ۲۹۰° حرارت کروماتوگرافی روی قشر ضخیم، ماده تصعید شده ۳۵ mg (۲۰% Rdt) دی فنیل سیکلویپنتادین ۳۴، (۴۰) و ۲۵ mg (۱۵% Rdt) دی فنیل-۲۱ سیکلویپنتادین می‌کند. ماده ای است ناپایدار در حرارت معمولی، پایدار در ۲۰°-، بحالت محلول در بتدریج در اسید استیک محتوی ۵/۵% اسید سولفوریک به سرعت نابود می‌شود. روی فلوئورسانس، فلورسان نیست، خالص کردن این کر بور بوسیله انجلاال در اتر و شستشو با متانول انجام می‌شود ۷۲-۷۴° Finst

تجزیه

C ۹۳/۳۵ H ۶/۴۷ %

۹۳/۲۱-۹۳/۳۰ ۶/۴۸-۶/۴۹ %

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

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

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

۴/۱/۴ HZ و ۵/۵ J (۳ و ۵) 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. λ_{max} ۳۰۸.۸۱ μ (بسیار ضعیف)

(۲) حذف عامل کربوکسیل نمک اسید دی فنیل - ۳ و ۴ سیکلو پنتادین کربور کیسلیک - 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 $171-172$ Finst. کم محلول در اتانول، محلول در بنزن، حرارت 120° بحالت خشک یا بحالت محلول در کربنات سدیم آبکی آن را تغییر نمی دهد، نوردادن 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

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

طیف R. M. N، یک گروه خط طیفی حدود 2105 و 1600 (ν_{C-H} , $\nu_{C=C}$, ν_{C-H})

حدود $2/7$ (ν_{C-H} , ν_{C-H} , ν_{C-H} و ν_{C-H}) حدود $3/2$

حدود $2/4$ (ν_{C-H} , ν_{C-H} و ν_{C-H}) حدود $4/0.5$ (ν_{C-H})

مونواپواکسید، ۱۸ (۱۸a) $C_{11}H_{18}O$

محلولی از ۱۰۰ mg دیمر ۱۷ 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

H ۶/۲۴ : C ۹۰/۲۳ - / محاسبه
 ۶/۳۲-۶/۵۴ : ۹۰/۳۷-۹۰/۲۳ : / بدست آمده

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

طیف IR : ۸۹۰ و ۹۶۰ (C-O) ν

طیف R. M. N : يك گروه خط طیفی، حدود ۱/۷ و ۲/۰۵ (Ha) و (Hb) δ Hz, Jad

حدود ۲/۴۵ و ۲/۶ (Hc) و Hd) δ Hz, Jde ۷/۵ Hz, Jde ۷/۵ Hz, Jde ۷/۵ Hz, Jde ۷/۵ Hz

حدود ۲/۹۵ (Jcd ۱۴/۵ Hz, Jcd ۱۴/۵ Hz, Jcd ۱۴/۵ Hz, Jcd ۱۴/۵ Hz)

حدود ۳/۲ (Hgd و Hf) δ Hz, حدود ۳/۶ (Hh) چهار خط, Jhe ۹ Hz, Jhg ۳/۵ Hz

(۷/۵ H ۲۰) آروماتیک

دی‌اپواکسید، ۲۰ $C_{11}H_{18}O_2$

معلقی از ۳g / ۰۳ دیمر ۱۷ و ۱/۲ g اسید پارانیتروپر بنزوئیک در ۱۰ cc
 ۶ روز در حرارت معمولی ۰/۳g (۰/۹۳ Rdt) دی‌اپواکسید می‌دهد ۲۴۸-۲۴۶

طیف IR : ۱۸۹۵ ، ۹۶۰ (C-O) v

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

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

بهمحلولی 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 $102-103^\circ$ Finst

تجزیه

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

نایابیدار در حرارت معمولی، پایدار در 20° - از مخلوط $CH_2COOH - KI$ 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 فتواکسید آسیون ۱۰۰ mg کربور ۱ را در اثر انیدر حل و $LiAlH_4$ اضافه می‌شود پس از دو دقیقه هیدرولیز ۷۱ mg (Rdt% ۷۰) دیول ۲۲ تولید می‌شود $156-157^\circ$ Finst (بنزن) کم محلول در اتر و کلر و فرم، 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 : (ε ۱۶۰۰۰) ۲۵۲ λ_{max}

يك خط طيفی در $5/7$ (OH وضع ۱) دوخط طيفی در $6/4$ (H اتيلنی در وضع ۳ Hz ، خط طيفی بين ۷ و $5/7$ (H_{10} آروماتيك).

میتل - ۴ دی فنیل - ۱ و ۲ سيكلوپنتادين ۲، $\text{C}_{18}\text{H}_{16}$ ، $\text{C}_{18}\text{H}_{16}$

(۱) دی فنیل - ۳ و ۳ سيكلوپنتتن - ۲ ان و CH_2MgI - منيزين حاصل از 0.18g منيزيم را به محلول 0.4g ستون ۲۳ در 60°C اثر انيدرا اضافه نموده، در حرارت پس از ۳ روز 0.45g ($62\% \text{Rdt}$) کربور توليد می شود.

تبدیل ستون ۲۳ به الکل ۲۴ پس از ۳۰ دقیقه کامل است لیکن الکل متبیل اسیداستیک یا اسیداستیک همراه با $5/5\% \text{H}_2\text{SO}_4$ الکل را نابود می کند.

(۲) احیاء استر ۳۹ به محلول 0.4g استر ۳۹ در 40°C اثر انيدر 0.18g شده پس از يك ساعت و ۳۰ دقیقه، هیدرولیز بوسیله $10\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 0.18g ($55\% \text{dt}$) توليد می شود $79-82 \text{ Finst}$ بسیار محلول در اتر، در حرارت معمولی بتدریج از (بطور کامل پس از سه ماه)

تجزیه

$\text{H} 6/94$ $\text{C} 93/06$: % محاسبه

$6/91$ $92/94$: % بدست آمده

طیف U, V : $320(9000)$ $332(318000)$ λ_{max}

طیف R, M, N : دوخط طيفی در $2/1$ (CH_2 ، $1/5 \text{ Hz}$) دوخط طيفی در $3/8$

چند خط طيفی در $6/25$ (H اتيلنی) يك گروه خط طيفی بين ۷ و $7/4$ (H_{10})

فتواکسید میتیل - ۴ دی فنیل - ۱ و ۲ سيكلوپنتادين ۲، $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ، ۲۶

به محلولی از 0.45g کربور ۲ و 5mg بلودومتیلن در 350cc کلروفر

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 سیکلوپنتن - ۲ دیول - ۱۰ ، ۴ و ۲۵ ، $C_{18}H_{18}O_2$

به محلولی از ۱۰۰mg فتواکسید ۲۶ در ۲۵cc اتر ایندیر 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_2MgI برستول ۸ اثر داده شد ولی آزمایش های متعدد در این مورد بی نتیجه 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 $\nu(OH)$

طیف R.M.N : يك خط طیفی در (CH_2) ۱/۴۵ ، يك خط طیفی در (CH_2) ۲/۴۲ ، يك خط طیفی پهن در (HO_2) ۳/۵۵ ، يك خط طیفی در (H) ۶/۲۱ (۱ تیلنی) چند خط طیفی بین ۷/۴ و ۷/۴ (۱۰ آروماتیک)

دی اپواکسی - ۱ - ۲ و ۳ و ۳ - ۴ دی فنیل - ۱ - ۲ سیکلوپنتان ، ۲۷ ، $C_{18}H_{16}O_2$

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 (انانول)

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 (CH_2) ۱/۵۸ ، چهار خط طیفی متمرکز در ۲/۳۷ ، $(J_{16}HzCH_2)$ يك خط طیفی در ۳/۶۳ (H در وضع ۳) چند خط طیفی بین ۷/۴ و ۷/۴ (۱۰ آروماتیک).

لاکتون اسید هیدروکسی - ۴ (هیدروکسی - ۲ فنیل - ۲ اتیل) - ۲ فنیل - ۴ بوتیريك ۳۲ ، $C_{18}H_{18}O_2$

محاسبه % : C ۷۶/۵۷ H ۶/۴۳

بدست آمده % : ۷۶/۴۹-۷۶/۷۱ ۶/۷۰

طیف U.V : λ_{max} ۲۵۲، ۲۵۷، ۲۶۴

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

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

لاکتون اسیدسیس دی فنیل-۴۹۳ سیکلوهنتان دیول-۴۹۳ کربوکسیلیک ۳۰-O-

۱- ۵۰ mg دی هیدروکسی اسیدسیس ۲۸ را مدت ۳ ساعت در خلاء و حرارت ۶۰^o می دهیم، استخراج با اتر شستشو با Na₂CO₃، محلول اتری ۲۴ mg (۵۰% Rdt) لاکتو تولید می کند.

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

تجزیه

محاسبه % : C ۷۷/۱۲ H ۵/۷۵

% : ۷۶/۹۹ ۵/۷۸

طیف U.V (اتر) : λ_{max} ۲۵۳، ۲۵۸، ۲۶۶

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

هیدروکسی متیل-۴دی فنیل-۲۱ سیکلوپنتان دیول-۳۳ $C_{18}H_{16}O_2$

بدمعلقی 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 $100-104^\circ$ $Finst$ (بنزن) بنظر می رسد که با تبخیر کند محلول بنزنی بلورهای دیگری ظاهر می شود

$125-127^\circ$ $Finst$

تجزیه

C ۷۶/۰۳ H ۷/۰۹ % محاسبه

۷/۲۴-۷/۲۵ % بدست آمده ۷۶/۱۶-۷۶/۲۰

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 بنزلیک) يك خط طیفی بین حدود ۳/۷-۳/۸

(HO مر بوط به CH_2OH) دو خط طیفی متمرکز در ۳/۶ (مر بوط به هیدروکسی متیل J_{H_2})

چند خط طیفی بین ۲/۲۱/۷ و ۲/۶ و ۳/۳ (H۵ حلقه) يك خط طیفی در ۷/۱۵ (H۱۰ آروماتیک)

اسید دی فناسیل استیک ۳۱ ، $C_{18}H_{16}O_2$

معلقی 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-۳-۹ سیکلوپنتادین کربو کسلیک-۱ ، $C_{18}H_{14}O_2$ ، ۳۰

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

۹ cc اسید استیک محتوی ۱/۲٪ H₂SO₄ مدت ۶ دقیقه در ۱۰۰° حرارت داده می شود، آب به محیط اضافی کرده با اثر استخراج می کنند محلول اثری را با محلول CO₂ از محلول خنثی کمی هیدروکسی لاکتون ۳۰ بدست می آید. محلول قلیائی را بوسیله O₂ اسیدی کرده ۰/۳۶g (Rdt%۸۲) اسید ۳ تولید می شود.

(۳) آبیگری از دی هیدروکسی اسید ترانس، ۲۹- معلق از ۴ g اسید ترانس ۱۰۰ cc اسید استیک ۱/۲٪ H₂SO₄ تهیه کرده، با بهم زدن در ۱۰۰° قرار می دهیم، معلق سفید زرد پررنگ می شود، بمحض اینکه اسید کاملاً حل شد (۵ دقیقه)، آب اضافه کرده، استخراج با اثر، شستشو با کربنات سدیم، اسیدی شدن محلول قلیائی ۲/۹) اسید ۳ تولید می کند و محلول خنثی ۰/۳g (Rdt%۸) هیدروکسی لاکتون ۳۰ می دهد. Finst ۲۳۷-۲۳۸° (اتانول)، کم محلول در حلالهای معمولی. محلول قلیائی ناپود 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

H ۵/۴۷ C ۸۲/۴۴ % بدست آمده

طیف U.V: (۱۲۰۰۰) ۳۳۵ (۴۲۰۰۰۰) ۲۴۵ λ_{max}

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

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

محلولی از ۲۰۰ mg اسید ۳ و ۲ mg بلودومتیلن در ۲۰۰ cc کلروفرم را در ۴۵° تانیه در مقابل نور قرار داده. پس از حذف بلودومتیلن، محیط را با کربنات سدیم از محلول خنثی بوسیله تبلور نوبتی در بنزن ۳۵ m g (Rdt%۱۸) دی فنیل ۱ و ۲ بدست می آید. ۳۵، ۴ و ۱- ۹۷ mg (Rdt%۵۰) ستول ۸ بدست می آید. اسیدی کردن

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

تجزیه

محاسبه % : C ۸۱/۵۸ H ۵/۶۴ O ۱۲/۷۹

بدست آمده % : ۸۱/۳۹ ۵/۶۰ ۱۲/۸۴

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

طیف IR : $\nu(C=O) 1690, 1670$

طیف R.M.N : يك خط طیفی در $2/3$ (CH) يك خط طیفی در $6/9$ (H اتیلنی) چندخط طیفی بین $7/2$ و $7/6$ (H آروماتیک) چندخط طیفی بین $7/8$ و $8/1$ (H ارتو گروه 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 ۲۹ ۴۲۹ دی فنیل - ۳ - ۴۹ سیکلوهپتان کربوکسیلیک - ۳۶،۱



کم محلول در حلالهای معمولی $235-237^{\circ}$ Finst (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 بلودومیتیلن در ۱۰۰ cc متانول 150 mg NaHCO₂

اضافه شده مدت ۱۵ دقیقه در مجاورت نور قرار می دهیم ۹۱ mg (Rdt% ۹۵) 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 : λ_{\max} ۲۴۵ ، ۳۴۰طیف I.R : ν (C=O) ۱۷۰۵

طیف R.M.N : يك خط طیفی در ۳/۸۲ (CH₂) دو خط طیفی متمرکز
 در ۳/۸۵ (J۱۶HzCH₂) ، 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 بلودومتیلین در ۱۸۰cc کلروفرم را مدر
 دقیقه در مجاورت نور قرار داده پس از تبخیر حلال و حذف بلودومتیلین (۲۰۰mg (۹۰%
 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 : λ_{\max} ۲۵۵ (انز)طیف IR : ν (C=O) ۱۷۶۰طیف R.M.N : چهار خط طیفی متمرکز در ۲/۸۲ (J۹HzCH₂) ، دو خط طیفی

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

متیل ۴۵، $C_{10}H_{11}O_2$

$MgBr_2$ 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، آب ۱ cc، ۳

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

۴۵ بدست می آید $118-120^\circ$ Finst (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: $\lambda_{max} 253$

طیف IR: $\nu(C=O) 1730$ ، $\nu(OH) 3570 + 3520$

طیف R.M.N: چهار خط طیفی متمرکز در ۲/۷۳ (νCH_2 ۱۴/۵ Hz)، دو خط طیفی

منفرد ۳/۵۶ و ۴/۰۵ (νHO)، یک خط طیفی در ۳/۸۱ (νCH_2)، یک خط طیفی در ۶/۲۶

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

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

۴۶، $C_{18}H_{19}O_2$

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

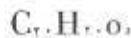
اضافه، پس از ۲۰ دقیقه، هیدرولیز، استخراج ۷۶ mg (۸۳% Rdt) تریول ۴۶ بدست می آید

$132-133^\circ$ Finst (بنزن)،

طیف IR : ۳۳۸۰ ، ۳۵۶۰ ν (OH)

اکسیداسیون تریول- محلول انری تریول را با کمی H_2O_2 و چند قط ساعت بهم می زنیم و ستول ۸ را جدا می کنیم.

هیدروپراکسی- ۱ متوکسی- ۴ دی فنیل- ۳ سیکلوپنتن- ۲ کربوکس



به ۳۰۰ mg فتواکسید ۴۰ ، ۲۰ cc متانول محتوی ۱٪ H_2SO_4 اضافه

کربنات سدیم اضافه می کنیم، تبخیر متانول، استخراج با اثر ۱۶۷ mg (۵۰٪)

تولید می شود، چنانچه زمان واکنش اضافه شود یک اسید غیر متبلور ایجاد

کردن بوسیله انحلال در اثر و تبخیر آن صورت می گیرد $inst 131-132^\circ$

می شود .

تجزیه

C ۷۰/۵۷ : % محاسبه

H ۵/۹۲

% بدست آمده : ۷۰/۳۸ - ۷۰/۳۸

۵/۹۱ - ۵/۹۵

طیف U-V : λ_{max} ۲۸۵

طیف IR : ۲۸۳۰ ν (C-H) ، ۱۶۳۰ ν (C=C) ، ۱۷۴۰

ν (OH) ۳۵۰۰

طیف R.M.N : یک خط طیفی در ۲/۷۶ (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 $(H_{10} \text{ آروماتیک})$ یک خط طیفی در ۹/۴ (OH)

متوکسی- ۴ دی فنیل- ۳ سیکلوپنتن- ۲ ان ۴۸ ، $C_{18}H_{15}O_5$

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_2)

طیف R.M.N : چهار خط طیفی متمرکز در ۸۵/۲ ($\text{J}_{1, \text{HzCH}_2}$) ، يك خط طیفی در

۲۳/۳ (OCH_2) ، يك خط طیفی در ۸۵/۶ (H اتیلنی) ، چند خط طیفی بین ۷/۲ و ۷/۷۵ (H_{10})
آروماتیک)

دی اپواکسیه ، ۱-۲۹۲۹۲۹۲-دی فنیل-۳۹۲-سیکلوپنتان کربو کسيلات متیل $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ، ۴۱

حرارت دادن فتواکسید ۴۰ :

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

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

۲- در حالت محلول- فتواکسید حاصل از فتواکسیداسیون ۵g/استر ۳۹ ، رادرکلر وفرم

حل کرده ، ۱۵ دقیقه می جوشانیم ۴۵g/۰ (۷۰% Rdt) ، ماده ۴۱ ایجاد می گردد ۱۲۳-۱۲۵
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 ($\text{J}_{1, \text{HzCH}_2}$) ، يك خط طیفی در

۸۵/۳ (CH_2) ، 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-۲۹۲-دی فنیل-۳۹۲-سیکلوپنتانول-۱ $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ۴۲

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

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

بدست آمده % : ۷۶/۷۸

۶/۴۷

۱۷/۳۹

طیف U.V : ۲۶۲ λ_{max}

طیف IR: يك خط طيفی بهين در ۳۵۳۰، ۱۸۹۵، ۱۶۱۰، ۹۵۰ (C-O)

اپواکسی-۴۹۲ دی فنیل-۴۹۳ سیکلپنتانون ۴۳ $C_{17}H_{14}O_2$

۱۰۰mg اپواکسی دیول ۴۲ ۱۰۰mg اسید پریدیک، ۲cc متانول و ۱cc آب

کرده پس از ۱۵ دقیقه، تبخیر متانول، استخراج با اتر ۸۰mg (۹۱% Rdt) اپواکسی بدست می آید.

Finst ۱۰۴-۱۰۵° (اتانول)

تجزیه

C ۸۱/۵۸ % محاسبه

H ۵/۶۴

O ۱۲/۷۹

بدست آمده % : ۸۱/۸۴

۵/۹۱

۱۲/۵۶

طیف U.V : ۲۶۱ λ_{max}

طیف IR : ۱۷۵۵ $\nu(C=O)$

طیف R.M.N : چهار خط طیفی متمرکز در ۳/۰۵ (دو CH_2)

طیفی متمرکز در ۷/۲ (۱۰ H آروماتیک).

ایزومریزه شدن به ستول A:

(a) در محیط بازی- به ۳۰mg، اپواکسی ستون ۴۳، ۱cc پتاس محلول درم

اضافه کرده پس از ۱۰ دقیقه تبخیر متانول، استخراج با اتر ۲۵mg (۸۳% Rdt) تولید می شود.

(b) در محیط اسیدی- ۳۰mg، اپواکسی ستون ۴۳، را با ۱cc اسید

H₂SO₄ مدت يك ساعت مجاور کرده، استخراج با اتر ۲۰mg (۶۶% Rdt) ستول A

- 1901, 8, 1, 104; *J. Chem. Soc.*, 1901, 61, 1342.
- (11) P. L. FAYON et R. J. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, 1901, 4154.
- (12) J. WISEMANS et F. H. NEWMANN, *Liebigs Ann.*, 1898, 302, 256.
- (13) J. WISEMANS et H. CARPENTIER, *ibid.*, 1898, 302, 225.
- (14) N. ZIEGLER et B. SCHNITZL, *ibid.*, 1925, 445, 266.
- (15) C. F. H. ALLEN et J. A. VAN ALLAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 1381.
- (16) G. O. SCHRYVER, *Angew. Chem.*, 1952, 64, 121; *G.*
- (17) G. O. SCHRYVER et D. E. DONLAP, *ibid.*, 1956, 68, 258.
- (18) G. O. SCHRYVER, W. MÜLLER et H. PERNAU, *Austr. Chem.*, 1954, 41, 373.
- (19) J. MURRY, *Thèse d'ingénieur-docteur*, Paris, 1957.
- (20) Ch. DUFRASSE, G. RIO et J.-J. BASSELLIER, *C.R. Acad. Sci.*, 1958, 246, 1650; J.-J. BASSELLIER, *Thèse d'ingénieur-docteur*, Paris, 1960; J.-J. BASSELLIER, *C.R. Acad. Sci.*, 1964, 258, 2851.
- (21) Ch. DUFRASSE, A. ÉTIENNE et J. MURRY, *C.R. Acad. Sci.*, 1954, 239, 1179.
- (22) J.-J. BASSELLIER et J. P. LE ROUX, *ibid.*, 1963, 268, 979.
- (23) Ch. DUFRASSE, A. ÉTIENNE et J.-J. BASSELLIER, *ibid.*, 1965, 244, 2209.
- (24) Ch. DUFRASSE, A. ÉTIENNE et J. MURRY, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 21, 1201.
- (25) J.-J. BASSELLIER et M^{lle} M.-J. SCHOLL, *C.R. Acad. Sci.*, 1964, 258, 4563; M^{lle} M.-J. SCHOLL, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1966.
- (26) N. M. BISALES et E. I. BECKER, *J. Org. Chem.*, 1956, 21, 1505; 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.
- (27) 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.
- (28) W. R. BAMPFORD et T. S. STEVENS, *J. Chem. Soc.*, 1959, 7, 4735; J. W. POWELL et M. C. WHITING, *Tetrahedron*, 1959, 395; L. FRIEDMAN et H. SRECHTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, 81, 5512.
- (29) W. G. DALWEN et F. G. WILLEY, *ibid.*, 1962, 84, 1497.
- (30) R. H. SHAPIRO et M. J. HEATH, *ibid.*, 1967, 89, 5734; G. KAUFMAN, F. COOK, H. SRECHTER, J. BAYLESS et L. FRIEDMAN, *ibid.*, 5736.
- (31) Ch. DUFRASSE, G. RIO et W. A. BURNIS, *C.R. Acad. Sci.*, 1957, 244, 2674.
- (32) A. POSCH, *Berichte*, 1895, 28, 2102.
- (33) E. LARSSON, *Trans. Chalmers Univ. Technol. Gøteborg*, 1946, 54, 11; *Chem. Abstr.*, 1947, 41, 4459 h.
- (34) H. H. WASSERMAN et M. J. GORBUNOFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, 80, 4568.
- (35) Ch. DUFRASSE et M. GÉRARD, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1937, 4, 2052; C. PINAZZI, *C.R. Acad. Sci.*, 1947, 225, 1012.
- (36) E. G. E. HAWKINS, *Organic peroxides*, Spott, Londres, 1961, 382.
- (37) Ch. DUFRASSE, G. RIO et A. RANJON, *C.R. Acad. Sci.*, 1967, 264, 516.
- (38) E. J. CONRY et H. UDA, *J. Chem. Soc.*, 1963, 85, 1788.
- (39) F. R. JAPP et J. KNOX, *J. Chem. Soc.*, 1905, 67, 673.
- (40) C. F. H. ALLEN et E. W. BRANAGEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 4338.
- (41) J.-J. BASSELLIER, *C.R. Acad. Sci.*, 1964, 258, 2851.
- (42) H. BURTON et C. W. SHOPPER, *J. Chem. Soc.*, 1936, 201.
- (43) H. BURTON et C. W. SHOPPER, *ibid.*, 1939, 567; H. A. WEIDLICH et M. MEYER-DELIUS, *Berichte*, 1951, 74, 1195.