

# دیفنیل - ۲۹ سیکلوپنتادین و مشتقات

## استخلافی آن در وضعیت ۴. فتواکسیداسیون

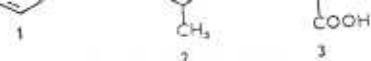
محمود شریفی مقدم

گروه شیمی دانشگاه تربیت معلم

تهیه این ترکیبات با روش های مختلف بوسیله فتواکسیداسیون حساس شده، دوهیدروکربور  
و استر متیلیک اسید، فتواکسیدهائی تولید می کنند که قابل جدا کردن هستند، ساختمان آنها  
بوسیله واکنش های شیمیائی مشخص شده؛ واکنش های درجه چهارم اسیدی و بازی، ایزوهریزه شدن  
به دی اپو کسید، تولید دیول به بوسیله احیا کننده ها.

فتواکسیداسیون اسید مستقیماً یا ندی اپو اکسی اسید، یاک ستول حلقوی و یاک دیستون  
متیلیک تولید می کند. هانند اکثر، دیگر مشتقات سیکلوپنتادین، مشتقات فنیله آن نیز می توانند  
چندین ایزوهر داشته باشند، که این ایزوهرها بوسیله پرتو فتووی بی ریکی از دیگری بوجود  
می آینند ولی برای هر ترکیب فنیل داری فقط یاک ایزوهر که بسی شک از بقیه پایدارتر میباشد  
شناخته شده است.

در دنباله مطالعات قبلی این سری (۵،۴،۳،۲،۱) با توجه باینکه برای تهیه دیفنیل - ۲۹  
سیکلوپنتادین، ۱ (نمای مشتق فنیل دار سیکلوپنتادین شناخته نشده) آزمایش های بی نعم  
متعددی انجام شده بود (۷،۶،۴) ما به مطالعه این ماده علاقمند شدیم.  
فنیل سیکلوپنتادین (۹،۸) و هیدروکربورهای دی فنیله ۱و ۴ (۱۰،۷) تری فنیله ۱و ۳ و ۴



ما نیز توانستیم دیفنیل، ۱ و ۲ سیکلوپنتادین، ۱ و دو مشتق استخلافی بوسیله یاک گروه متیل، ۲ یا یاک گروه کربوکسیل، ۳ تهیه کنیم.

از طرف دیگر، در مورد فتو اکسید اسیتون سیکلوپنتادین‌ها کارهای فراو سیکلوپنتادین (۱۶) هیدروکربورهای سیکلوپنتادینیک مخصوصاً : دیفنیل، تترافنیل، ۱ و ۲ و ۳ و ۴ (۱۹، ۱۸) متیل، ۲ تترافنیل، ۱ و ۳ و ۵ و ۵ (۵) پنتافنیل، ۱ و ۲ (۲۱، ۲۰)، هگزا芬یل (۱۸) تترافنیل، ۱ و ۲ و ۳ و ۴ فولون (۲۲، ۱۹) پنتا آربیل سی (۱۸، ۲۰، ۲۳، ۲۴) تترافنیل سیکلوپنتادینون (۲۵، ۲۳، ۳۰، ۱۸).

فقط فتو اکسید هیدروکربورها جدا و با مشخص شده است، این فتو اکسید و با هم جاودرت نور بدی اپو اکسید تبدیل می‌شوند (۲۱، ۱۹، ۱۸).

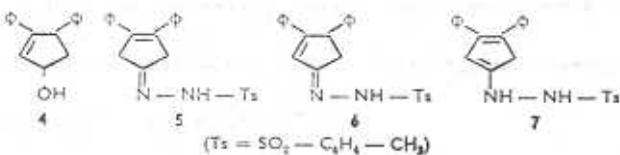
هافتو اکسید اسیتون دیفنیل، ۱ و ۲ سیکلوپنتادین، ۱ و مشتقان متیل، ۲ آن را بررسی کرده‌ایم، دو هیدروکربور و همچنین استر متیلیک اسید، ۳ فتو اکسید می‌کنند در صورتی که اسید، فتو اکسید نمی‌دهد. برخی تغییرات شیمیائی مطالعه شده‌اند.

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

### ۱- دیفنیل- ۲۹۱ سیکلوپنتادین، ۱

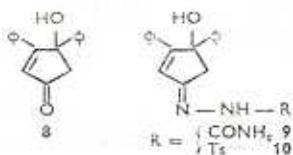
ابتدا کوشش کردیم که از دیفنیل- ۳ و ۴ سیکلوپنتن، ۲ ال، ۱، ۴ (۷۸، ۴) تقطیر (۸، ۹) و یا دور متیل هنوزیوم (بعد در تهیه متیل- ۴ دیفنیل - ۱ و ۲) مشاهده خواهیم کرد) روی این الکل اثری نداشتند. سولفات مس این در حق معمولی این ماده را نابود می‌کنند.

کوشش شدکه از کاربرد تبدیل پاراتلون سولفو فنیل هیدرازوون‌ها (توزی بـ۱۰ لفین (۲۹، ۲۸، ۲۷) در مورد مشتقان دودی فنیل- ۴ و ۳ سیکلوپنتن ان، ۵ و

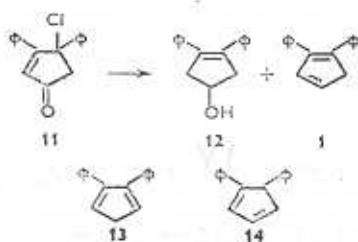


توزیل هیدرازون های، ۵ و ۶ در حالت جامد بی رنگ می باشند ولی ماده، ۷ در مجاورت نور خود شید حتی خیلی ضعیف به سرعت زرد می شود، این ماده فتوکرم است زیرا که با حل شدن و تبیخیر حالان در تاریکی بی رنگ می شود. رنگین شدن سمی کار بازون این دوستون، در مجاورت نور تذکر داده شده است (۴۳).

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 - ۱ سیکلوبینتا دین، ۱ از احیا کلروستون، ۱۱ بوسیله LiAlH<sub>4</sub> 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.

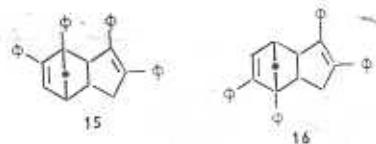


مانند دیگر فنیل سیکلوبینتا دین ها این کربورتیز با ایزو مر همراه نیست و از سه ساخته مان

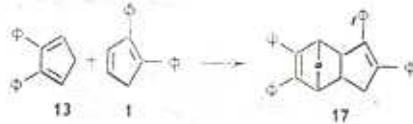
محدود بیزی ای ای ده هجاوэр سولفات مس ایدر، نابود می شود، بهین جهت ای  
مجاوزت سولفات مس ایدر از بین می رود (۷۶).

حرارت دادن دیفنیل - ۱ و ۲ سیکلوبنتادین در لوله بسته و خلاء مخلوطی از  
ایجاد می کند که یکی از آنها به سختی جدا شده است. بر عکس، تقطیر این دین  
دیفنیل - ۱ و ۲ سیکلوبنتادین، ۱ تولید می کند.

طیف R.M.N دیمر، هیدروژن اتیلنی معرفی نمی کند بنابر این ساختمانهای از  
۱۶ که از سنتز دینیک دیفنیل - ۱ و ۲ سیکلوبنتادین یعنوان دین و فیلودین حاصل  
قابل قبول نیستند.

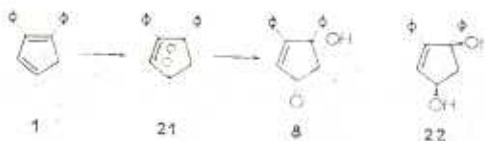


احتمال ساختمان ۱۷ از دو ساختمان دیگر ۱۵ و ۱۶ بیشتر است، این سنتز دینیک بین دیفنیل - ۲ و ۳ سیکلوبنتادین، ۱۳ (دین) و دیفنیل - ۱ و ۲ سیکلوبنتادین (فیلودین) تولید می شود.



از اثر اسید پارائیتروپر بنزوئیک بر دیمر ۱۷ یاک موتو اپو اکسید با ساختمان  
تشکیل می شود. اثر طولانی اسید پارائیتروپر بنزوئیک بر این دیمر یاک دی اپو اکسید  
که ساختمان ۲۰ برای آن پیشنهاد می شود.

فتواکسیداسیون حساس شده دیفنیل - ۲۹ سیکلوپنتادین، ۱ به سادگی انجام می شود، فتواکسید حاصل در حرارت پائین (۲۰) پایدار است، چون از افر محلول پتان در متانول بر این فتواکسید (۳۰) ستول، ۸ تولید می شود ساختمان ۲۱ برای آن مشخص شده است. احیا فتواکسیدبوسیله  $\text{LiAlH}_4$ ، سیس دیول، ۲۲ تولید می کند که ایزوهر ترانس آن شناخته شده است (۷۳). کلیه این واکنش ها دلایل شیمیائی برای ساختمان دیفنیل - ۲۹ سیکلوپنتادین، ۱ می باشند.



## ۱۱- متیل - ۴ دیفنیل - ۲۹ سیکلوپنتادین، ۲

این هیدروکربور از افر یدور متیل هنیزیم برستون ۲۳ تولید می شود، الکل واسط ۲۴ در محیط واکنش آب ازدست می دهد.

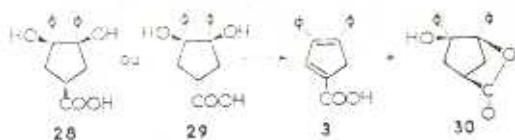
این کربور ناپایدار و در حرارت معمولی بتدريج به مواد متعدد زنگين تبدیل می شود. فتواکسیداسیون آن، فتواکسید ۲۶ تولید می کند که در حرارت معمولی نسبتاً پایدار است ولی در اثر حرارت بدی اپواکسید ۲۷ تبدیل می شود.

از احیا فتواکسید ۲۶ سیس دیول ۲۵ به وجود می آید. برای تهیه این دیول یا ایزوهر ترانس آن، در حالهای مختلف یدور متیل هنیزیم برستول ۸ اثر داده شده که در تمام آزمایش ها ستول ۸ بدون تغییر باقی می ماند. آنکه از دیول ۲۵ (برای تهیه یاک مشتق فولونی) منجر به تشکیل مخاوطی از چند ماده می شود.



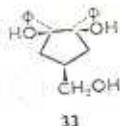
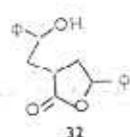
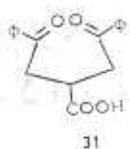
### III-۴۹۲- اسید دی‌فنیل- سیکلوپنتادین کربوکسیلیک -۱۳

این اسید بوسیله آبگیری از دو دی‌هیدروکسی اسید میس، ۲۸ و ترا H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> محلول در CH<sub>3</sub>-COOH همراه با مقدار بسیار کمی هیدروکسی لاست بدست می‌آید.



دودی هیدروکسی اسید ۲۹ و ۲۸ از احیاء اسید دی‌فناسیل استیک، ۳۱ تشکیل می‌شوند، در این واکنش یک ماده فرعی خنثی بمقدار کم تولید می‌شود، مدهای آن نشان می‌دهند که لاکتون ۳۲ است.

در شرایط آبگیری ملایم تر، ( فقط CH<sub>3</sub>-CooH ) دی‌هیدروکسی اسید هیدروکسی لاکتون ۳۰ تولید می‌کند که این لاکتون از حرارت دادن اسید ۲۸ در آبگیری اسید سیکلوپنتادینیک، ۳ تولید می‌کند. دی‌هیدروکسی اسید ترانس، ۳۱ محلول در اسید استیک اکسید شده و اسید دی‌فناسیل استیک، ۳۲ ایجاد می‌کند.



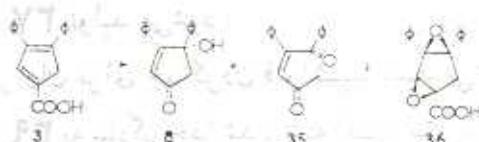
نموده اند. مخصوصاً میتواند از این دو حیثیت موقوفه دادن، ۱) روت نماین، ۲) سیستم موقوفه دادن

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



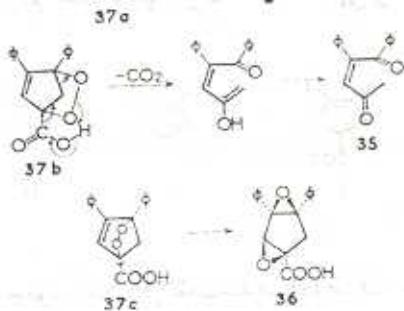
حرارت دادن اسید در محلول آبکی کر بنات سدیم (در ظرف بسته و خلاء، برای جلوگیری از اتوکسید اسیون اسید) دی فنیل-۲و-سیکلوپنتادین تولید نمی کند، بلکه مخلوطی از چند دیمر وجود می آید که دیمر ۱۷ جدا شده است.

فتواکسید اسیون حساس شده اسید ۳، در هر شرایطی (حالات 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 کر بوسیله تولید می شود) و دی اپواکسی اسید ۳۶.



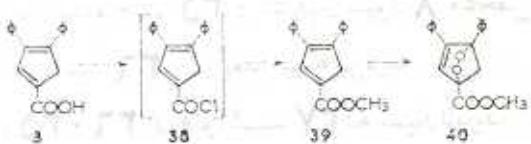
ساختمان دی ستون ۳۵ که از بازشدن حلقه پنج عضوی تشکیل می شود و همچنین آرایش سیس آن بوسیله ستولی شدن ساده جسم ۳۵ و تشکیل ستول ۸ مشخص شده است. طریقه تعیین ساختمان دی اپواکسی اسید ۳۶ را، بعد خواهیم دید.

سه ماده اخیر، ۸، ۳۵ و ۳۶ از فتواکسید ۳۷ که بسیار نایاب دارد است بوجود می آیند. نایابی از فتواکسید را می توان به حضور عامل کر بوسیله نسبت داد (۳۰) این عامل قطبی موجب کسیختگی هترولیتیک اتصال بین دو اکسیژن پراکسیدی می شود، کسیختگی می تواند در دو جهت صورت گیرد، حذف عامل کر بوسیله از فتواکسید ۳۷ بدرو طریق انجام می شود، یعنی به صورت ۸ که ستول ۸ تولید می کند این طریقه مشابه تجزیه فتواکسید یا که اسید اتر اسیدی است



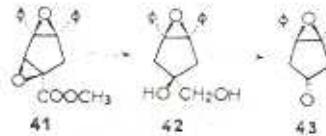
بنظر می‌رسد که در طریقه دیگر ۳۷b گسیختگی هترولیتیک اتصال O-O باشکستن اتصال C-C ۴ و ۵ و تشکیل یک عامل ستونی در موقعیت ۴ و یک آب صورت می‌گیرد، بالاخره، توتومری شدن دیستون ۳۵ را تولید می‌کند. شیکنگی این نوع جدید، تجزیه اسید پراکسید α - کربوکسیلیک است. دی‌پروکسید ۳۶ از گسیختگی هترولیتیک اتصال O-O بوسیله اثر الکشنده عامل کربوکسیل C ۳۷ تولید می‌شود.

گرچه کوشش‌های فراوان برای جدا کردن فتو اکسید اسید بی نتیجه بود ۴۰ حاصل از استر متیلیک ۳۹ به سادگی جدا شد. تمیه این استر، بوسیله دی‌پروکسید میتل بر نعل اسید و یا استری شدن مستقیم، امکان پذیر نبود ولی بوکلر و اسید ۳۸ تمیه شد.

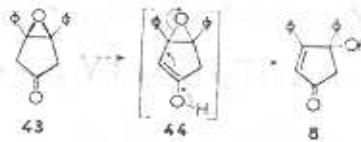


قابل توجه است که ایزومر بزرگ شدن فتواکسید متیل - ۴ دیفنیل - ۱ و ۲ سیکلوپنتادین،  
 ۲۶ خیلی کندتر از ایزومر بزرگ شدن فتواکسید استر ۴۰ و مخصوصاً فتواکسید اسید  
 ۳۷ می باشد.

صابونی شدن دی اپواکسی استر ۴۱ ، دی اپواکسی اسید قبلی ، ۳۶ تولیدی کند. ساختمن  
 ماده ۴۱ با طیف R.M.N آن مطابقت دارد و همچنین مشابه طیف R.M.N دی اپواکسید  
 متیل - ۴ دیفنیل - ۱ و ۲ سیکلو پنتادین ۲۷ است ، احیاء دی اپواکسی استر ۴۱ بواسیله  
 LiAlH<sub>4</sub> اپواکسیدیول ۴۲ ایجاد می کند که این ماده تحت تأثیر پریدات به  $\gamma\beta$ - اپواکسی  
 ستون ۴۳ تبدیل می شود.

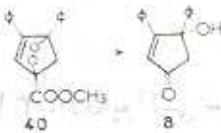


اپواکسی ستون ۴۳ ، تحت تأثیر اسید یا بازو یا بواسیله جذب روی سیلیس به سادگی ستول  
 ۸ ، تولید می کند این واکنش را می توان با تشکیل انول ۴۴ ، یا انولات مربوطه تفسیر کرد.  
 واکنش های ایزومر بزرگ شدن مشابه ، کمتر مشاهده شده است (۳۳) .

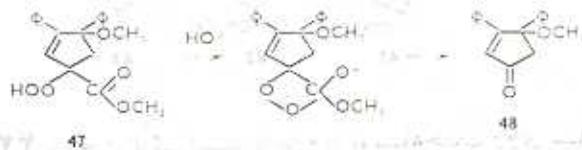


برخی از خواص فتواکسید ۴۰ ، مطالعه شده .

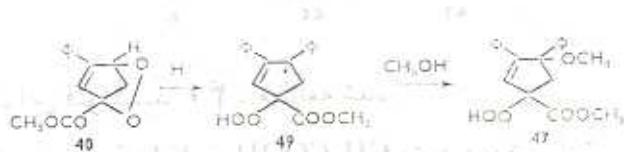
احیاء فتواکسید بواسیله KI و CH<sub>3</sub>COOH دی هیدروکسی استر ۴۵ ، تولید می کند  
 در صورتی که احیاء این فتواکسید بواسیله LiAlH<sub>4</sub> در زمان کوتاهی ، تریول ۴۶ را به وجود  
 می آورد ، ماده اخیر توسط اسید پریدات به ستول ۸ ، تبدیل می شود .



متانولیز عامل پراکسیدی در محیط اسیدی، هیدروپراکسید - اتر - استر (تولید می‌کند، در محیط قلیائی به متوكسیستون ۴۸ تبدیل می‌شود، این واکنش تساختمان ماده ۴۷ نیز می‌باشد، این گسیختگی که مشابه واکنش  $\alpha$ -هیدروپراکسید در محیط قلیائی [که یک ستون دیگر و یک اسید تولید می‌کند (۳۵)] می‌باشد بصورت انجام می‌شود.



طیف R.M.N ماده ۴۷. نشان می‌دهد که خالص است لیکن وجود دو ایزوتروپ را انس با خواص مشابه را نمی‌توان از نظر دور داشت، در تشکیل جسم ۴۷، بمنظور ابتدا گسیختگی بین اکسیژن و کربن ۴ (بر عکس فتواکسید اسید ۳۷) کردن بیوم ۴۹ می‌کند که تحت تأثیر متانول به جسم ۴۷ تبدیل می‌شود.



بالاخره استر سیکلوبنتادینیک ۳۹، در مجاورت LiAlH<sub>4</sub> کاملاً احیا شده دی‌فنیل-۱ و ۲ سیکلوبنتادین، ۲ تولید می‌کند.

کمپلکس آلمینیوم الکل نوع اول  $50^{\circ}$ ، به فولون ۵۱، (شناخته نشده) تبدیل و این ماده در اثر  $\text{LiAlH}_4$  به کربور ۲ تبدیل می‌شود.

## آزمایشها

طیف‌های R.M.N بوسیله دستگاه‌های واریان  $100\text{-}A$  و  $\text{HA}-100$ ، طیف‌های IR توسط دستگاه پرکین-مرکین  $257\text{-U}$  و طیف‌های  $\text{U}-V$  به کمک دستگاه پرکین-مرکین شده‌اند حلال‌های مورد استفاده در  $\text{CDCl}_3$ ، R.M.N (رفرانس داخلی:  $\text{Si}(\text{CH})_3$ ) در  $\text{U-V}$  در  $95\%$  آتanol و در  $\text{CHCl}_3$ ، IR (مگر در موادی که ذکر خواهد شد) است. مقادیر ۸ بر حسب P.P.m از  $\lambda_{\text{max}}$  بر حسب n.m و ۷ بر حسب  $\text{cm}^{-1}$  است.

و اکنش‌های فتواکسیداسیون بکمک چهار لامپ فیلیپس (دولامپ یک کیلوواتی و دو دیگر ۰.۵ کیلووات) به حالت محلول در  $10^{\circ}\text{C}$  (۳۶) تا  $15^{\circ}\text{C}$  (۳۷) انجام شده است. مقدار حساس کننده نسبت به ماده اکسید شونده ۱٪ می‌باشد.

توزیل هیدرازون دی‌فنیل-۳ و ۴ سیکلوبنتن-۳-ال،  $5^{\text{cc}}$   
 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  مخلوطی از  $100\text{ mg}$  دی‌فنیل-۳ و ۴ سیکلوبنتن-۳-ال،  $100\text{ mg}$  توزیل هیدرازین،  $100\text{ mg}$  اتر و  $3^{\text{cc}}$  قطره  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  مدت یک دقیقه بهم زده، ماده متبلور را با آب بعد با اتر می‌شویم، راندمان بسیار خوب است. خالص کردن جسم بوسیله انحلال در  $\text{CHCl}_3$  گرم و رسوب دادن آن توسط پنتان صورت می‌گیرد  $198^{\circ}-196^{\circ}$  Finst.

تجزیه	$87/97$	$\text{N}_{6/96}$	$\text{H}_{5/51}$	$\text{C}_{71/61}$	٪. محاسبه
	$8/57$	$7/12-8/91$	$5/41-5/59$	$21/03-21/01$	٪. بدست آمده

طیف N.M.R [DMSO(D<sub>6</sub>)] R.M.N! خط طیفی منفرد در  $(\text{CH}_2)_2$  (۳۶) یک جفت خط طیفی

متیل لیتیوم محلول در اتر آن را نایاب می کند، نور دادن به محلول پطاس توسط یک لاعپ بخار جیوه در فشار زیاد (فیلیپس SP ۵۰) به مدت ۶ ساعت یک تولید می کند.

ایزومریزه شدن گند - محلولی از mg ۵۰ توزیل هیدرازن در ۱/۵ cc متابول پطاس تهیه کرده پس از ۱۳ روز (در حرارت معمولی) تبخیر متابول استخراج با اثر Rdt%۸۰ کردن محلول قلیائی mg ۴۰ توزیل هیدرازن مزدوج ۶ ، تولید می کند (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S).

توزیل هیدرازن دیفنیل - ۳ و ۴ سیکلوپنتن - ۲ ان ۶ در حرارت معمولی مخلوطی از ۱/۵ g متول ۲/۳ g ، ۲/۲ g توزیل هیدرازن و ۱/۵ cc آسی تهیه و در تاریکی قرار می دهیم پس از یکساعت با اثر و آب شسته ۲/۵ g ۰ توزیل ه تولید می شود (Rdt%۹۲ Finst (پنتان - CHCl<sub>3</sub>).

ماده ای است بی رنگ کم محلول در حاللهای معمولی (با استثناء 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 هیدرازن بی رنگ باقی می ماند.

### تجزیه

C ۷۱/۶۱ H ۵/۵۱ N ۶/۹۶ S ۲/۹۷  
۷۱/۶۰-۷۱/۷۰ ۵/۵۹-۵/۵۳ ۷/۰۳ ۲/۷۷  
طیف U.V : λ<sub>max</sub> ۳۰۵ nm محلول در متانول پس از ۲۴ ساعت خروجی

طیف [DMSO(D<sub>2</sub>)].R.M.N دو گروه خط طیفی حدود ۲/۴ و ۲/۲ ppm دو خط طیفی متغیر کردن ۶/۴ (H) در وضعیت ۴ ، ۴ (H) یک خط طیفی در ۷ در وضع ۲) چند خط طیفی بین ۷ و ۸ (H ۱/۵ آروماتیک) ، یک خط طیفی (NH) ۱/۰.

متیل لیتیوم یا ترسیو بوتیلات پطاسیم در اتر آن را از بین می برد. توزیل هیدرازن هیدروکسی - ۴ دیفنیل - ۳ و ۴ سیکلوپنتان ، ۱۰ DMSO از ۱۰ cc ۱۰ اسید استیک ، mg ۱۰۰ متول ۸ ، (۳۸) و mg ۱۰۰ توزیل

طیف IR :  $\nu(\text{OH})$  ۳۴۹۰ ،  $\nu(\text{C}=\text{C})$  ۱۶۲۰ (KBr) ۵/۳۱ ۶/۸۳ ۷/۳۶ % بست آمده

در مجاورت نور خورشید کمی رنگین می شود . محلول بنزئی آن در صفر درجه حرارت بوسیله  $\text{SOCl}_2$  و پیر بدن آب از دست داده ماده متبلور بنشش رنگی ایجاد که به سرعت نابود می شود .  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2$  سمی کاربازون هیدروکسی - ۴ دی فنیل - ۳ و ۴ سیکلوپنتن ال ۹ مولکلی از ۱۰۰ mg استول ۸cc مانند کلرئیدات سمی کاربازید و ۱۰۰ mg استات سدیم در ۳cc آتابول و ۲cc آب تهیه، پس از ۱۲ ساعت معلق را سانتریفوژ کرده ۱۱۹ mg ماده ۹ تولید می شود (Rdt% ۹۵) خالص کردن بوسیله انتقال در DMSO و رسوب دادن توسط آب انجام شده است . Finst ۲۸۵ - ۲۸۶

تجزیه

H<sub>5</sub>/۵۸ : C<sub>۷</sub>۰/۲۴ /٪ . محاسبه

۵/۰۳ : ۷۰/۲ /٪ . بست آمده

طیف IR :  $\nu(\text{C}=\text{C})$  ۱۶۲۵ ، ۳۱۷۵ ، ۳۲۹۵ ، ۲۴۰۰ (KBr)  $\nu(\text{OH}, \text{NH})$

طیف [DMSO(D<sub>2</sub>O)] R.M.N (J<sub>۷,۸</sub>Hz CH<sub>۲</sub>) : چهار خط طیفی متعرکز در ۲/۹۱ دو خط طیفی منفرد در ۱۹۵ (۶/۱۹۵) و NH (۶/۸۹۵) H اتیلنی در وضع (۲)، یک خط طیفی در ۲/۲۱ (NH<sub>۲</sub>) چند خط طیفی در ۷/۷۶ (H<sub>۱۰</sub>) آروماتیک، یک خط طیفی در ۹/۲۲ (OH).

### دی فنیل - ۲۹۱ سیکلوپنتادین ۱،<sub>۱</sub> $\text{C}_{۱۷}\text{H}_{۱۷}$

۱ - آزمایش های مر بوط به آبکری از دی فنیل - ۳ و ۴ سیکلوپنتن - ۲ ال ۳ (۴/۷) حراحت دادن الكل ۴ در یک تصفید کننده و در خلاء، الكل ۴ تقطیر، و مقدار بسیار کمی کربور ۱، ایجاد می شود محلول این الكل در بنزن ایدرو مجاورت  $\text{CuSO}_4$  ایندر بتدریج نابود می شود ولی در محلول اتری  $\text{CH}_3\text{MgI}$  پس از سه روز در حراحت معمولی دست نخواهد باقی می ماند.

## ۳- احیاء کلر-۳ دیفنیل-۴ سیکلوبنین-۲ ان، ۱۱

به مولفی از ۴ گرم کاربستون ۱۱ (۳۹) در ۱۹۰۰۰ اترانید حدود ۱/۵ گرم اضافه نموده، در فازیکی، پس از ۶ ساعت و ۳۰ دقیقه، هیدرولیز و در ۲۰°C روی سو خشک می کنیم. ماده خام را با سیکلوبنین شسته  $g\ 15/2\ (Rdt\% 60)$  دیفنیل-۳ سیکلوبنین-۲ نولید می شود. محلول سیکلوبنکرانی رازوی سیلیس کر و مانو نموده  $g\ 37/0\ (Rdt\% 11)$  کربور حاصل می شود.

۴- حذف عامل کربوکسیل، اسید دیفنیل-۴ سیکلوبنیدین کربوکسیلیک اسید  $mg\ 200/3$  را در یک تصفید کننده و خلا، بتدربیج از  $mg\ 160/2$  حررا کر و مانو گرفتی روی قشر ضخیم؛ ماده تصفید شده  $mg\ 35/0\ (Rdt\% 20)$  دیفنیل-۳ سیکلوبنیدین  $mg\ 25/0\ (Rdt\% 15)$  دیفنیل-۴ سیکلوبنیدین می کند. ماده ای است فایدار در حرارت معمولی، پایدار در  $20^{\circ}\text{C}$ ، بهالت محلول در بتدربیج در اسید استیک محتوی  $5\%$  اسید سولفوریک به سرعت نابود می شود. روی فلوروسانس، فلورسان نیست، خالص کردن این کربور بوسیله انجلال در اثر و تبعیش شستشو با متابول انجام می شود  $Finst\ 72-74^{\circ}$

## تجزیه

% : C ۹۳/۳۵

H ۶/۴۷

% بدست آ

۶/۴۸-۶/۴۹

طیف U.V:  $\lambda_{max} (8500, 8508, 308, 234) \text{ و } 18500$

طیف R.M.N (CCl<sub>4</sub>) سه خط طیفی متغیر کر در H<sub>2</sub>(۳,۴۲) در وضعیت طیفی متغیر کر در H<sub>2</sub>(۳,۴۲) در اوضاع ۴,۶,۶,۳ Hz و ۵,۴,۳ Hz، J = ۱,۴ Hz و ۵,۳ Hz چند خط طیفی بین ۷,۷,۷,۷,۷,۷ (آروماتیک).

دیمر ۱۷، بذست می‌آید. چنانچه کربورا، بحالات محلول در سیکلو هگزان جوشانده شود بر طبق کروماتوپلاک مخلوطی حاصل می‌شود و جسمی که ذر مخلوط فوق‌کمتر بود در این مخلوط بیشتر است که یکی از ایزومرهای دیمر ۱۷ شاید دیمر ۱۵ یا ۱۶ باشد.  
 ۲) حذف عامل کربورکسیل نعک اسید دی‌فنیل - ۳ و سیکلو پنتادین کربورکسیلیک ۳،۱-دی‌بریک لوله کوچک شیشه‌ای نازک ۵۰۰ mg اسید ۳ را تخت خلا و قر ازداده، این لوله را در یک لوله ضخیم شیشه‌ای محتوی ۴۵۰ mg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و ۱۵cc آب، وارد می‌کنیم سپس این لوله شیشه‌ای را در خلاء مسدود و اوله شیشه‌ای داخلی را شکسته و در ۱۲۰° مدت ۱۵ ساعت حرارت می‌دهیم، استخراج با اثر مخلوطی از سه ماده می‌دهد که روی کروماتوپلاک به سختی از یکدیگر جدا می‌شوند. بکمال شستشو با اثر ۱۵۰ mg (Rdt ۳۷) دیمر ۱۷، از محلول جدا می‌شود خالص کردن توسط انحلال در بنزن گرم و رسوب دادن بوسیله پنتان انجام شده است دیمر ۱۷۱-۱۷۲. کم محلول در اقانول، محلول در بنزن، حرارت ۱۲۰° بحالات خشک با بحالات محلول در کربنات سدیم آنکی آن را تغییر نمی‌دهد، توردادن به محلول بنزنی آن توسط یک لامپ بخار جیوه در فشار زیاد (فیلیپس ۵۰۰ SP) یک ماده کم محلول تولید می‌کند. فتو اکسید اسیون حساس شده آن (کلروفرم و بلودومتیلن) یک مخلوط ایجاد می‌کند.

#### تحزیه

C ۹۳/۵۲ : H ۶/۴۷ :٪ محاسبه

۹۳/۳۷ : ۶/۱۵ :٪ بذست آمده

جرم ملکولی (روشن Rast، تری فنیل متان) : محاسبه شده ۴۳۶. بذست آمده

$\lambda_{max}$  ۲۲۰ (۴۳۰۰۰)، ۲۹۰ (۱۷۰۰۰)، ۴۱۶، ۵۰۰، ۵۲۰ طیف V.U:

R.M.N. طیف (Jag Hz, Jag\Hz, Jab\Hz, Hb\Ha) ۰/۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۵، ۰/۰۰۵ حدود (Jce \Hz, Jch \Hz، Hd \Hz، Hc \Hz) حدود ۰/۰۲ (Jbf \Hz, Jbg \Hz) حدود ۰/۰۳ (Hh \Hz) حدود ۰/۰۵ (Jhg \Hz، Jfe \Hz، Jhe \Hz، Hg \Hz، Hf \Hz) حدود ۰/۰۴ (He \Hz)

$C_{17}H_{18}O$  (۱۸a) ۱۸ مونو اپو اکسید،

محلولی از  $mg ۲۰۰$  دیمر  $۱۷$  اسید پارانیتر و پر بنزوئیک نهیه کر  
۵ ساعت و  $۳۰$  دقیقه بوسیله اثر استخراج می‌کنیم بعد از شستشو  $۹۰ mg$  Rdt %۸۷ (بنزن)  
ایپو اکسید بدست می‌آید.  
حالص کردن بوسیله کر و مانو گرافی کمی روی پلاک، برای حذف مقدار کمی دی اپو اکسید  
انجام می‌گیرد ۲۱۴-۲۱۳ Finst (بنزن).

تجزیه

محاسبه :  $C ۹۰ / ۲۳$   $H ۶ / ۲۴$

بدست آمده :  $۹۰ / ۳۷ - ۹۰ / ۲۳$   $۶ / ۳۲ - ۶ / ۵۴$

$\lambda_{max}$   $۲۲۸(۴۲۲۰۰)$  و  $۳۰۸(۱۱۰۰)$  : U. V طیف

طیف : IR  $\nu(C-O) ۹۶۰$  و  $۸۹۰$

R. M. N طیف : یک گروه خط طیفی، حدود  $۱ / ۷$  و  $۰.۵ / ۰.۰$  Hz

Jad  $\wedge$  Hz, Hbs Ha)  $۲ / ۰.۵$  و  $۰.۰ / ۱$  Hz, Jdev/ $\Delta$  Hz, Hd و Hc)  $۲ / ۶$  و  $۲ / ۴.۵$  Hz (JaJ  $\sim$  Jag  $\sim$  Jbf  $\sim$  Jdg

Jeh  $\sim$  Jet  $\wedge$  Hz, Jec  $۱.۲$  Hz, He)  $۲ / ۹.۵$  Hz (Jed  $۱.۴ / ۰.۵$  Hz

Jhg  $۳ / ۵$  Hz, Jhe  $۰.۵$  Hz, Hh)  $۳ / ۶$  Hz (چهار خط HgHf)  $۳ / ۲$  Hz (HgHf)  $۳ / ۰$  Hz حدود

(آروماتیک)  $H ۲.۰ / ۵$

$C_{17}H_{18}O_۲$  ۲۰ دی اپو اکسید،

معلقی از  $۳ g / ۰$  دیمر  $۱۷$  و  $۱ / ۲ g$  اسید پارانیتر و پر بنزوئیک در  $۱ cc$  دی اپو اکسید روز در حرارت معمولی  $۰ / ۳ g$  (Rdt  $۰.۹۳$ ) دی اپو اکسید می‌دهد  $۲۴۸ - ۲۴۶$

در حرارت معمولی اسید استیک براین دی‌پوکسید اثر کرده مخلوطی تولید می‌کند که یک ماده زرد از همه بیشتر است.

### فتواکسید دی‌فنیل-۲۹۱ سیکلوپنتادین ۲۱

به محلولی از ۱۰۰ mg ۱ کربور و ۱ mg ۱ دی‌فتیلن 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 اتحال حلال در اثر تبخیر حلال، شستشو با مخلوط پتانان و اثر آنجام می‌شود Finst ۱۰۳°-۱۰۴°

تجزیه

۸۱/۳۱ :	% محاسبه	H۵/۶۵
۸۱/۵۷ :	% بدست آمده	۵/۶۴

ناید از در حرارت معمولی، پایدار در ۲۰°-از مخلوط  $kI - CH_3COOH$  ید آزاد می‌کند. ایزومر بیزه شدن- محلول غلیظی از فتوکسید ۲۱ در متانول با ۱۰% بطاس را مدت یک ساعت در ۲۰° قرار می‌دهند، ستول ۸ تولید می‌شود.

### سیس دی‌فنیل-۲۹۱ سیکلوپنتن-۲ دیول-۲۲ ۴۹۱

فتواکسید حاصل از فتوکسید اسیتون ۱۰۰ mg ۱ کربور را در اتر آنیدر حل و LiAlH<sub>4</sub> اضافه می‌شود پس از دو دقیقه هیدرولیز ۷۱ mg (Rdt% ۷۰) دیول ۲۲ تولید می‌شود Finst ۱۵۶-۱۵۷° (بتن) کم محلول در اتر و کلروفرم، قطبیت این دیول روی کر و ماتوپلاک کمتر از ایزومر ترانس آن می‌باشد (۷۴)

تجزیه

۸۰/۹۲ :	% محاسبه	H۶/۳۹
۸۰/۶۷-۸۰/۸۹ :	% بدست آمده	۶/۷۵
$\lambda_{max}$ ۲۵۲ (ε ۱۶۰۰۰) : U.V طیف		

یک خط طیفی در  $\delta / \tau 5/5$  (OH وضع) دو خط طیفی در  $\delta / \tau 4/4$  (H اتیلنی در وضع ۲) خط طیفی بین ۷ و  $\delta / \tau 5/5$  (H آروماتیک).

### متیل-۴-دیفنیل-۱-و-۲-سیکلوپنتادین ۲، $C_{10}H_{14}$

۱) دیفنیل-۳-و-۴-سیکلوپنتن-۲-ان و  $CH_3MgI$ -منیزین حاصل از  $CH_3MgI$  و  $1/8g$  منیزین را به محلول  $23/40cc$  ستون در  $23/40cc$  عائز ایدراخافه نموده در حر پس از ۳ روز  $25g/25g$  (Rdt%۶۲) کربور تولید می شود قبیل ستون  $23/23$  به الکل  $23/30$  دقیقه کامل است لیکن الکل متبل اسید استیک یا اسید استیک همراه با  $5/5\%$   $H_2SO_4$  الکل را تابود می کند.

۲) احیاء استر  $39/39$  به محلول  $3/3$ . استر  $39/39$  در  $40cc$  اتر ایدر  $1H_2/7g$  شده پس از یک ساعت و  $30/30$  دقیقه، هیدرولیز بوسیله  $H_2SO_4/18g$  (Rdt%۵۵) تولید می شود  $82/79$ -Finst بسیار محلول در اتر، در حرارت معمولی پتدربیع از (بطور کامل پس از سه ماه)

### تجزیه

$C_{93}/93$  : % محاسبه  $H_6/94$

$92/94$  : % بدست آمده  $6/91$

$\lambda_{max}^{UV} 235(418000) 320(9000)$  : طیف UV

طیف R.M.N: دو خط طیفی در  $\delta / \tau 1/1$  (J  $11/5Hz$ ,  $CH_2$ ) دو خط طیفی در  $\delta / \tau 3/3$  (H اتیلنی) چند خط طیفی در  $\delta / \tau 2/2$  (H اتیلنی) یک گروه خط طیفی بین ۷ و  $\delta / \tau 4/4$  (H اتیلنی) فقط اکسید متیل-۴-دیفنیل-۱-و-۲-سیکلوپنتادین ۲،  
 $C_{10}H_{14}O$

به محلولی از  $45g/45$  کربور  $2/2$  و  $5mg$  بلودومتیلن در  $350cc$  کلر و فرمد

۱۰۰ mg فتو اکسید در اثر بوسیله IK و  $\text{CH}_3\text{OOH}$  مخلوطی تولید می‌کند که از آن ۱۴ mg یک ماده مطالعه نشده جدایشده است Finst ۱۵۷-۱۵۸

سیس متیل - ۴ دی فنیل - ۱۶ سیکلوپنتن - ۲ دیول - ۱۰، ۴، ۹، ۲۵، ۲۵، ۱۰، ۱۶

به محلولی از ۱۰۰ mg فتو اکسید ۲۶ در cc ۲۵cc اتر اینیدر حدود ۶۰ mg LiAlH<sub>4</sub> اضافه شده پس از ۳۰ دقیقه هیدرولیز، محصول (۶۳ mg) است Finst ۱۴۷-۱۴۸ (بنزن) برای تهیه این دیول، CH<sub>3</sub>MgI برستول ۸ اثر داده شد ولی آزمایش‌های متعدد در این مورد بی تیجه وستول دست تخورده باقی می‌ماند، تجزیه

C ۸۷/۸۷	H ۶/۸۸	O ۱۲/۰۲
% بسته آمده	۸۷/۳۷	۹/۸۰
طیف U.V λ <sub>max</sub> ۲۴۹		۱۲/۱۱-۱۲/۰۳
طیف IR v(OH) ۲۵۸۰	۳۴۰۰	

R.M.N طیف: یک خط طیفی در ۱/۴۵ (CH<sub>3</sub>)، یک خط طیفی در ۲/۴۲ (CH<sub>2</sub>)، یک خط طیفی پهن در ۵/۴ (HO<sub>2</sub>) یک خط طیفی در ۶/۲ (H<sub>۱</sub> تیلنی) چند خط طیفی بین ۷/۴ و ۷/۷ (H<sub>۱۰</sub> آروماتیک)

دی اپو اکسی - ۱۶ دی و ۳ دی و ۴ متیل - ۴ دی فنیل - ۱۶ سیکلوپنتان، ۲۷، ۲۷ محلول ۳۵ mg فتو اکسید ۲۶ در cc ۲۰ بنزن را یکساعت حرارت داده تبخر بنزن ۱۷۸ mg ماده ۲۷ (Rdt % ۶۰) تولید می‌کند Finst ۱۱۷-۱۱۶ (اقانول)

C ۸۱/۷۹	H ۶/۱۰	O ۱۲/۱۱
% بسته آمده	۸۱/۸۵	۱۲/۳۵

R.M.N طیف: یک خط طیفی در ۱/۵۸ (CH<sub>3</sub>)، چهار خط طیفی متتمر کر در ۲/۳۷ (J ۱۶ Hz CH<sub>2</sub>) یک خط طیفی در ۳/۶ (H<sub>۱</sub> در وضع ۳) چند خط طیفی بین ۷/۴ و ۷/۷ (H<sub>۱۰</sub> آروماتیک).

لاکتون اسید هیدروکسی - ۴ (هیدروکسی - ۲ فنیل - ۲ اتیل) - ۴ فنیل - ۴ بوتیر یک C<sub>۱۸</sub>H<sub>۲۸</sub>O<sub>۴</sub>، ۳۲

H<sub>6</sub>, ۴۳

۶, ۷۰

طیف V.U :  $\lambda_{max}$  ۲۵۲, ۲۵۷, ۲۶۳طیف IR :  $\nu(OH)$  ۳۶۸۰, ۳۶۰۵, ۳۴۵۰  $\nu(C=O)$  ۱۷۸۰

طیف R.M.N : چند خط طیفی بین ۱/۷ و ۳ (H<sub>5</sub> غیر بنزیلی) شامل یک خط پهن در ۶,۲ که با افزایش D<sub>2</sub>O ناپدید می شود ( $OH$ ) چهار خط طیفی متتمرکز در ۹/۶ (بنزیلی در زنجیر J<sub>5</sub>Hz) سه خط طیفی متتمرکز در ۵/۵ (H<sub>5</sub> بنزیلی در حلقه J, Hz) چند خط بین ۲/۴ و ۷/۷ (H<sub>1</sub> آروماتیک)

لاکتون اسیدسیس دیفنیل - ۴۹۲ سیکلوپنتان دیول - ۴۹۲ کربوکسیلیک ۳۰, O<sub>2</sub>

۱ - ۵۰ mg دی هیدروکسی اسیدسیس ۲۸ را مدت ۳ ساعت در خلاء و حرارت ۰°

می دهیم، استخراج با اتر شستشو با Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ، محلول اتری ۲۴ mg (Rdt % ۵۰) ( لاکتون تولید می کند).

۲ - محلول ۵۰ mg دی هیدروکسی اسیدسیس ۲۸ در ۲cc اسید استیک را مدت ۳

در ۱۰۰° حرارت قرار داده، استخراج با اتر ۲۰ mg (Rdt % ۴۳) لاکتون ۳۰ تولید

(آتانول) Finst ۲۱۲-۲۱۴°

H<sub>5</sub>, ۷۵

۵, ۷۸

طیف V.U (اتر) :  $\lambda_{max}$  ۲۵۳, ۲۵۸, ۲۶۶طیف IR :  $\nu(OH)$  ۳۵۹۰, ۳۳۸۰  $\nu(C=O)$  ۱۷۶۰

به معلقی از ۱۰۰ mg هیدروکسی لاکتون ۳۰ در ۱۰ cc اثر ایندر LiAlH<sub>4</sub> اضافه شده پس از ۱۲ ساعت، هیدرولیز، استخراج با اثر ۸۰% (Rdt) ماده ۳۳ حاصل می شود.

اسید سیس ۲۸ در همین شرایط احیا شده ماده ۳۳ تولید می کند ۱۰۴° Finst ۱۰۰-۱۰۴° (بنزن) بمنظار می رسد که با تغییر کند محلول بنزفی بلورهای دیگری ظاهر می شود

Finst ۱۲۵-۱۲۷°

تجزیه

C ۷۶/۰۳ H ۷/۰۹ متحاسبه

٪ بدست آمده ۷۶/۱۶-۷۶/۲۰ ۷/۲۴-۷/۲۵

طیف U.V: ۲۸۵ ، ۲۸۰ ، ۲۵۹ ، ۲۵۳  $\lambda_{max}$

طیف IR: ۳۴۰۰ ، ۲۵۸۰ ، ۲۵۴۵ ، ۲۶۲۰ v(HO)

طیف R.M.N: یک خط طیفی در ۱/۹ HO(بنزیلیک) یک خط طیفی بهن حدود ۳/۷-۳/۸ Hz

(J<sub>1,2</sub>) من بوط به HO- (CH<sub>2</sub>OH) دو خط طیفی متمم کردد ۶/۶۵ ۳/۶ (H<sub>1,2</sub>) من بوط به هیدروکسی متیل

چند خط طیفی بین ۲/۳ و ۲/۶ (H<sub>5</sub>) حلقه یک خط طیفی در ۱/۱۵ Hz آروماتیک

اسید دی فناسیل استیک ۳۱ C<sub>۱۸</sub>H<sub>۳۱</sub>O<sub>۲</sub>

معلقی از ۱۰۰ mg دی هیدروکسی اسید تراکس ۲۹ در ۱۰ cc اسید استیک، مدت ۲۴ ساعت در ۱۱۰ حرارت داده شده، استخراج با اثر یک ماده خنثی می دهد که مطالعه نشده، (Rdt) اسید دی فناسیل استیک ۳۱ بنز بدست می آید ۶۸ mg

اسید دی فنیل - ۲ سیکلوپنتادین کربو کسیلیک - ۱ ، ۳ ، ۱ C<sub>۱۸</sub>H<sub>۳۱</sub>O<sub>۲</sub>

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

۹ اسید استیک محتوی ۱۱٪ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>  
از محلول خنثی کمی هیدروکسی لاکتون ۳۰ بدست می آید. محلول قلیائی را با سیله ۰  
اسیدی کرده ۳۶g (Rdt%۸۲) اسید ۳ تولید می شود.

۳) آبگیری از دی هیدروکسی اسید ترانس، ۲۹ معلقی از ۴ g اسید ترا  
۱۰۰cc اسید استیک ۱۱٪ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> تهیه کرده، با بهم زدن در ۱۰۰ فرازی دهیم، هم  
بنفس سپس زرد پررنگ می شود، بمحض اینکه اسید کاملا حل شد (۵ دقیقه)، آب  
اضافه کرده، استخراج بازتر، شستشو با کربنات سدیم، اسیدی شدن محلول قلیائی ۹/۲  
اسید ۳ تولید می کند و محلول خنثی ۳g (Rdt%۸) هیدروکسی لاکتون ۳۰ می ده  
تابود می شود ولی در خلاء و مجاورت بازهای قوی تغییر نمی کند. در عوا محلول اسید  
قرمز می شود

#### تجزیه

$$C_{82/42} : \% \text{ محاسبه} \quad H_{5/28}$$

$$82/44 : \% \text{ بدست آمد} \quad 5/47$$

$$\lambda_{\text{max}} ۲۴۵ (۴۲۰۰۰) (۳۳۵) (۱۲۰۰۰) \text{ طیف U.V.}$$

$$\text{طیف IR} : \text{بین} ۲۵۰۰ \text{ و} ۲۵۰۰ (\text{HO}) \text{ و} ۱۶۸۰ (\text{C=O})$$

فتوا کسید اسیون اسید دی فنیل - ۳ و ۴ سیکلوپنتادین کربوکسیلیک - ۱

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

جسمی است خیلی محلول در اتر و اتانول Finst ۱۲۱-۱۲۲ (بنزن)

## تجزیه

C ۸۱/۵۸ : % محاسبه H ۵/۶۴ O ۷۲/۷۹

% بدست آمده : ۸۱/۳۹ ۵/۶۰ ۱۲/۸۴

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

طیف IR : v(C=O) ۱۶۹۰، ۱۶۷۰

طیف R.M.N : یک خط طینی در ۲/۳ (CH<sub>3</sub>) یک خط طیفی در ۹/۶ (H اتیلنی) چند خط طیفی بین ۲/۶ و ۷/۲ (H<sub>8</sub> آروماتیک) چند خط طیفی بین ۱/۷ و ۸/۱ (H<sub>2</sub> ارتوگروه بنزوئیل) برای حلقوی شدن دیوب ۳۵ کافی است مدت ۲۰ دقیقه آن را با محلول پطاس ۱۰% در متانول حرارت دهنده در نتیجه ستول  $\Delta$  تولید می شود.

اسید دی اپو اکسی - ۱-۲۹۲۹ ۴۲۹ دی فنیل - ۲-۴ سیکلوپنتان کربوکسیلیک - ۳۶۰۱



کم محلول در حلالهای معمولی Finst ۲۳۵-۲۳۷ (اتانول)

## تجزیه

C ۷۲/۴۶ : % محاسبه H ۶/۸۰ O ۲۱/۷۵

% بدست آمده : ۷۳/۳۸ ۴/۹۱ ۲۱/۵۴-۲۱/۸۱

طیف IR : v(OH) ۱۷۱۵، v(C=O) ۱۶۹۰، چند خطاطیفی بین ۲۵۰۰ و ۲۵۰

فتواکسیدا سیون نمک اسید ، ۳

به محلولی از ۱۰۰ mg اسید، ۳ mg بلو دومبلن در ۱۰۰ cc متانول ۱۵۰ mg NaHCO<sub>3</sub>

اضافه شده هست ۱۵ دقیقه در مجاورت نور قرار می دهیم ۹۱ mg (Rdt% ۹۵) ستول  $\Delta$  تولید می شود .

تجزیه

Finst ۸۰-۸۲ (متانول) حیلی محلول در حلالهای معمولی  
محاسبه % : C ۸۲/۵۴ H ۵/۸۴

% بدست آمده : ۸۲/۳۲-۸۲/۰۱ ۵/۶۳-۵/۹۱

طیف U.V :  $\lambda_{\text{max}}$  ۲۴۵، ۳۴۰

طیف IR :  $\nu$  (c=0) ۱۷۰۵

طیف R.M.N : یک خط طیفی در ۸۲/۳ (CH<sub>3</sub>) دو خط طیفی متتر کرز (J<sub>۱۶Hz</sub>CH<sub>۳</sub>) ، دو خط طیفی متتر کرز در ۳/۷ (H<sub>۱۰</sub>) آروماتیک سه خط طیفی متتر در ۶/۷ (H<sub>۴</sub>) اتیلنی (J<sub>۱۶Hz</sub>)

### فتواکسید استر ۴۰

محلولی از ۲۰۰ mg ۳۹ استر ، ۲ mg بلودمیتلن در ۱۸۰ cc کلروفرم را مدد دقيقه در مجاورت نور قرار داده پس از تبخیر حلال و حذف بلودمیتلن ۲۰۰ mg (۹۰%) انجام می شود.

Finst ۱۲۴-۱۳۸

بحالت محلول بتدريج ايزومربنزوئی شود.

تجزیه

محاسبه % : C ۷۴/۰۱ H ۵/۲۳ O ۲۰/۷۶

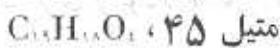
% بدست آمده : ۷۴/۴۲ ۵/۱۱ ۲۰/۵۳-۲۰/۶۵

طیف U.V :  $\lambda_{\text{max}}$  ۲۵۵ (از)

طیف IR :  $\nu(C=O)$  ۱۷۶۰

طیف R.M.N : چهار خط طیفی متتر کرز در ۲/۸۲ (J<sub>۹Hz</sub>CH<sub>۳</sub>) دو خط طیفی متتر

دی‌هیدروکسی - ۱ ۶ دی‌فنیل - ۲ ۶ سیکلوپنتن - ۲ کربوکسیلات.



محلولی از  $\text{MgI}_2$  و  $\text{MgBr}_2$  محلول در آتر آبیکسید ۴۰ را احیا کرده هالوژن و یا مشتمل خود که محتوی دیول است تولید می‌کند.

به محلولی از ۱۰۰ mg فتوکسید ۴۰، در ۱۰ cc آب، ۲ KI ۱۰۰ mg، در ۱۰ cc آتر، ۲ آب، ۲ قطره اسید استیک اضافه کرده یک ساعت هم میز نیم ۱۰۰ mg (Rdt% ۱۰۰) دی‌هیدروکسی استر ۴۵ بدست می‌آید  $120^\circ - 128^\circ$  Finst (گزین) محلول در متانول و اتانول، آنرا  $\text{LiAlH}_4$  آبی 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  $\lambda_{\text{max}} ۲۵۳$  : U.V

طیف IR :  $v(\text{OH}) ۳۵۲۰ - ۳۵۷۰ \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) ۱۷۷۰

طیف R.M.N : چهار خط طیفی متمرکز در ۷۳ (J ۱۴/۵ Hz  $\text{CH}_2$ )، دو خط طیفی منفرد ۳/۵۶ و ۰/۰۵ (HO<sub>2</sub>)، یک خط طیفی در ۳/۸۱ ( $\text{CH}_3$ )، یک خط طیفی در ۶/۲۶ (H اتینی)، چند خط طیفی بین ۱/۷ و ۱/۶ (H ۱۰ آرومانتیک)

هیدروکسی متیل - ۱ دی‌فنیل - ۲ ۶ سیکلوپنتن - ۲ دیول - ۴۶

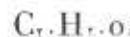


به محلولی از ۱۰۰ mg فتوکسید ۴۰، در ۱۰ cc آتر ایدر، حدود ۲۰۰ mg  $\text{LiAlH}_4$  اضافه، پس از ۲۰ دقیقه، هیدزولیز، استخراج ۷۶ mg (Rdt% ۸۳) تریول ۴۶ بدست می‌آید  $132^\circ - 134^\circ$  Finst (بنزن)،

طیف IR :  $\nu(\text{OH})$  ۳۵۶۰، ۳۳۸۰  $\text{cm}^{-1}$

اکسید اسیون تریول - محلول ازri تریول را با کمی H<sub>2</sub>Io و چند قطعه ساعت بهم هی زنیم دستول ۸ را جدا می کنیم.

هیدروپراکسی - ۱ متوكسی - ۴ دیفنیل - ۴ سیکلوپنتن - ۲ کربوکسی



به ۳۰۰ mg قتو اکسید ۴۰، ۲۰ cc متابول محتوی ۱% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> اضافه

کربنات سدیم اضافه می کنیم، تبخیر متابول، استخراج با ان ۱۶۷ mg (۵۰) تولید می شود، چنانچه زمان واکنش اضافه شود یک اسید غیر مقابل ایجاد کردن بوسیله اتحال در ان و تبخیر آن صورت می گیرد ۱۳۲° - ۱۳۱° inst می شود.

تجزیه

محاسبه % : C ۷۰/۵۷ H<sub>۲</sub>O ۹۲/۵۵

% بدست آمده : ۵۹/۹۵ - ۵۵/۹۱ - ۷۰/۳۸ - ۷۰/۳۸

طیف  $\lambda_{\text{max}}$  ۲۸۵ : U.V

طیف IR :  $\nu(\text{C=C})$  ۱۷۳۰،  $\nu(\text{C-H})$  ۲۸۳۰،  $\nu(\text{OH})$  ۳۵۰۰

$\nu(\text{OH})$  ۳۵۰۰

طیف N : یک خط طیفی در ۷۶/۷ (CH<sub>۳</sub>) ، یک خط طیفی در ۵۷/۶ (H<sub>۲</sub>CH)، یک خط طیفی در ۷۸/۳ (Co<sub>۲</sub>CH<sub>۳</sub>) یک خط طیفی در ۵۷/۶ (H اتیلنی)، ۱۵/۹ (OH) و ۱۰/۷ (H<sub>۱۰</sub>) آروماتیک یک خط طیفی در ۴/۶

متوكسی - ۴ دیفنیل - ۴ سیکلوپنتن - ۲ آن ۴۸،  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$

به ۲۸۰ mg هیدروپراکسی استر ۴۷، ۵۵ cc محلول ۱۰% پتان در متابول

طیف IR :  $\nu(C=O)$  ۱۶۹۰ (C-H) ۲۸۳۰ (OCH<sub>3</sub>)

طیف N.M.R: چهار خط طیفی متغیر کز در ۸۵/۲ (J<sub>1,2</sub>, HzCH<sub>3</sub>)، یک خط طیفی در H۱۰ (OCH<sub>3</sub>)<sup>۳</sup>/۲۴، یک خط طیفی در ۸۵/۶ (H اتیلنی)، چند خط طیفی بین ۷/۷۵ و ۷/۸۰ (آروماتیک).

### دی‌اپواکسی-۴۹۲۹۲۹-۴۹ دی‌فنیل-۹۲% سیکلوپنتان کربوکسیلات متیل ۴۱ C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>

حرارت دادن فتو اکسید ۴۰:

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

می‌دهیم، ۱۰۰mg دی‌اپواکسی استر (Rdt %۸۵) تولید می‌شود.

۲- در حالت محلول، فتو اکسید حاصل از فتو اکسید اسیتون g ۵، استر ۳۹، رادرکلر و فرم

حل کرده، ۱۵ دقیقه می‌جوشانیم g ۴۵ (Rdt %۷۰)، ماده ۴۱ ایجاد می‌گردد ۱۲۳-۱۲۵ (متانول). Finst

تجزیه

۷۶/۲۰ O ۲۰/۷۶ H ۵/۲۳ C ۷۴/۰۱ % محاسبه

۴۳/۲۰ ۵/۳۶ ۷۴/۲۱ % بدست آمده

طیف IR :  $\nu(C=O)$  ۱۷۳۰

طیف R.M.N: چهار خط طیفی متغیر کز در ۸۶/۲ (J<sub>1,2</sub>, HzCH<sub>3</sub>)، یک خط طیفی در CH<sub>3</sub> (۳/۸۵)، یک خط طیفی در ۱۵/۴ (CH)، یک خط طیفی ۷/۲۴ H ۱۰ آروماتیک).

صابونی شدن، اپواکسی استر ۴۱ را مدت ۵ دقیقه در مجاورت محلول پتاں ۱۰% متانول فرارداده، تبخیر متانول، استخراج با اتر دی‌اپواکسی اسید ۳۶، تولید می‌کند.

### هیدروکسی متیل-۱-اپواکسی-۴۹۲-۴۹ دی‌فنیل-۹۲% سیکلوپنتانول-۱-۴۲ C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>

به محلولی از ۱۰۰mg دی‌اپواکسی استر ۴۱ در ۹cc در حدود ۲۰۰mg

(Rdt %۴۶)، اضافه شده پس از یک دقیقه و ۳۰ ثانیه، هیدرولیز، استخراج ۴۳mg LiAlH<sub>4</sub>

% بدهست آمده : ۷۶/۷۸

۶/۴۷

۱۲/۳۹

طیف UV :  $\lambda_{max}$  ۲۶۲

طیف IR : پاک خط طیفی پهنه در ۳۵۳۰، ۳۵۰۰، ۹۱۰، ۸۹۵،  $v(\text{oH})$  (C=O) ۹۵۰، ۹۵۰.

### اپو اکسی - ۴۶۹ دی فنیل - ۴۶۹ سیکلو پنتانون ۴۳

۱۰۰ mg اپو اکسی دیول ۴۲ اسید پریدیک، ۱۰۰ mg متانول و ۲cc آب کرده پس از ۱۵ دقیقه، تبخیر متانول، استخراج با اتر ۸۰ mg (Rdt % ۹۱) اپو اکسی بدهست می آید.

Finst ۱۰۴-۱۰۵° (اتانول)

تجزیه

% محاسبه : C ۸۱/۸۸ H ۵/۶۴ O ۱۲/۷۹

% بدهست آمده : ۸۱/۸۴ H ۵/۹۱ O ۱۲/۵۶

طیف UV :  $\lambda_{max}$  ۲۶۱

طیف IR :  $v(\text{C=O})$  ۷۷۵۵

طیف R.M.N : چهار خط طیفی متغیر کر در ۵.۰ (دو J۷.۰ Hz, CH<sub>3</sub>)

طیفی متغیر کر در ۲.۷ (دو H ۱۰ آروماییک).

ایزو مریزه شدن بستول A :

(a) در محیط بازی - به ۳۰ mg، اپو اکسی ستون ۴۳، ۱cc پیاس محلول در متنو

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

(b) در محیط اسیدی - ۳۰ mg، اپو اکسی ستون ۴۳، را با ۱cc اسید ایستیک H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> مدت یک ساعت مجاور کرده، استخراج با اتر ۲۰ mg (Rdt % ۶۶) بستول A



- 1901, N. L. LEAKE et J. E. ANDERSON, *J. chem. Soc.*, 1961, 1326.  
 61. (1) P. L. VACSON et H. B. WILLIAMS, *J. chem. Soc.*, 1961, 1326.  
 (2) J. WISDOMES et H. CARPENTER, *ibid.*, 1898, **302**, 223.  
 4153. (3) J. WISDOMES et H. CARPENTER, *ibid.*, 1925, **445**, 265.  
 (4) N. ZIMMERMANN, *Lübeck Ann.*, 1898.  
 (5) C. T. H. ALLEN et J. A. VANALLE, *J. amer. chem. Soc.*, 1933, **55**, 1381.  
 (6) G. D. SCHENCK, *Amer. Chem. Soc.*, 1952, **64**, 12; *G. D. SCHENCK, A. SCHENCK, R. H. BURTON et C. W. SHOPPEE, *Organic Peroxides*, 1956, 68, 258.  
 (7) G. D. SCHENCK, W. MÜLLER et H. PEINER, *Naturwiss.*, 1953, **41**, 375.  
 1953. (8) J. ALERY, *Thèse d'ingénieur-doctorat*, Paris, 1957.  
 (9) Ch. DUFRAISSE, G. RIO et J.-J. BASSELIER, *C.R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 1650; J.-J. BASSELIER, *Thèse d'ingénieur-doctorant*, Paris, 1960; J.-J. BASSELIER, *C.R. Acad. sci.*, 1960, **258**, 283.  
 (10) Ch. DUFRAISSE, A. ETIENNE et J. ALERY, *C.R. Acad. Sci.*, 1958, **239**, 1179.  
 (11) J.-J. BASSELIER et J.-P. LE ROUX, *ibid.*, 1969, **268**, 970.  
 (12) Ch. DUFRAISSE, A. ETIENNE et J.-J. BASSELIER, *ibid.*, 1967, **244**, 2209.  
 (13) Ch. DUFRAISSE, A. ETIENNE et J. ALERY, *Bull. Soc. chim.*, 1954, **21**, 1201.  
 (14) J.-J. BASSELIER et Mme M.-J. SCHOLL, *C.R. Acad. sci.*, 1965, **258**, 6463; Mme M.-J. SCHOLL, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1966.  
 (15) N. M. BIRKES et E. L. BICKER, *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. WAXLER, *ibid.*, 1964, **86**, 3879; 1968, **90**, 975.  
 (16) G. RIO et M. CHIVET, *Journées de chimie organique*, Société chimique de France, Orléans, septembre 1968; *C.R. Acad. Sci., série C*, 1969, **268**, 1969.  
 (17) W. R. BAMPFORD et T. S. STEVENS, *J. chem. Soc.*, 1952, 435; J. W. POWELL et M. C. WHITING, *Tetrahedron*, 1959, **7**, 305; L. FRIEDMAN et H. BRECHTER, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 5542.  
 (18) W. G. DAUBEN et F. G. WILLIAMS, *ibid.*, 1962, **84**, 1497.  
 (19) R. H. SHAPIRO et M. J. HEATH, *ibid.*, 1967, **89**, 5734; G. KAUFMAN, F. COOK, H. BRECHTER, J. BAYLESS et L. FRIEDMAN, *ibid.*, 5736.  
 (20) Ch. DUFRAISSE, G. RIO et W. A. BURRIS, *C.R. Acad. sci.*, 1957, **244**, 2674.  
 (21) A. PUSCH, *Berichte*, 1895, **28**, 2102.  
 (22) E. LARSSON, *Trans. Chalmers Univ. Technol. Gothenburg*, 1946, **51**, 11; *Chem. Abstr.*, 1947, **41**, 4459 h.  
 (23) H. H. WASSERMAN et M. J. GORBUROFF, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 4568.  
 (24) Ch. DUFRAISSE et M. GÉRARD, *Bull. Soc. chim.*, (5), 1937, **4**, 2052; C. PINAZZI, *C.R. Acad. sci.*, 1947, **225**, 1012.  
 (25) E. G. E. HAWKINS, *Organic peroxides*, Spon, Londres, 1961, 382.  
 (26) Ch. DUFRAISSE, G. RIO et A. RANJON, *C.R. Acad. sci.*, 1967, **264**, 516.  
 (27) E. J. COREY et H. UEDA, *J. chem. Soc.*, 1963, **85**, 1788.  
 (28) F. R. JAPP et J. KNOX, *J. chem. Soc.*, 1905, **87**, 653.  
 (29) C. F. H. ALLEN et E. W. ERNSTER, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **54**, 4338.  
 (30) J.-J. BASSELIER, *C.R. Acad. sci.*, 1964, **258**, 2851.  
 (31) H. BURTON et C. W. SHOPPEE, *J. chem. Soc.*, 1934, 201.  
 (32) H. BURTON et C. W. SHOPPEE, *ibid.*, 1939, 567; H. A. WEIDNER et M. MEYER-DELIUS, *Berichte*, 1951, **74**, 1195.*