

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، 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 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- ۲۱ 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 تترافنیل- ۲۱ و ۳۰ (۱۹، ۱۸) متیل- ۲ تترافنیل- ۱ و ۳۰ و ۵ (۵) پنتافنیل- ۱ و ۲۰، ۲۱، هگزافنیل (۱۸) تترافنیل- ۲۱ و ۳۰ و ۳۰ و ۱۹ (۲۲) پنتا آریل سیکلوپنتادین (۲۳، ۲۳، ۲۰، ۱۸) تترافنیل سیکلوپنتادینون (۲۵، ۲۳، ۳۰، ۱۸).

فقط فتواکسید هیدروکر بورها جدا و با مشخص شده است، این فتواکسید و با مجاورت نور به دی اپواکسید تبدیل می شوند (۲۱، ۱۹، ۱۸).

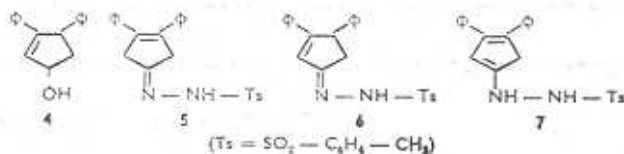
ما فتواکسیداسیون دی فنیل- ۲۱ سیکلوپنتادین ۱ و مشتقات متیل، ۲ آن را بررسی کرده ایم، دو هیدروکر بور و همچنین استر متیلک اسید، ۳ فتواکسید تولید می کنند در صورتی که اسید، فتواکسید نمی دهد. برخی تغییرات شیمیایی مطالعه شده اند.

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

۱- دی فنیل- ۲۱ سیکلوپنتادین، ۱

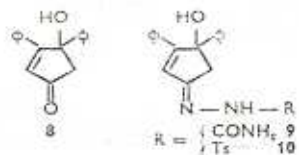
ابتدا کوشش کردیم که از دی فنیل- ۳۰ سیکلوپنتادین ۲- ال- ۱، ۴ (۲، ۴) آتاکتیک (۹، ۸) و بدور متیل منیزیم (بعد در تهیه متیل- ۴ دی فنیل- ۱ و ۳۰ مشاهده خواهیم کرد) روی این الکل اثری نداشتند. سولفات مس ایندیستانت معمولی این ماده را نابود می کند.

کوشش شد که از کاربرد تبدیل پاراتلوئن سولفونیل هیدرازون ها (توز) به اولفین (۲۹، ۲۸، ۲۷) در مورد مشتقات دودی فنیل- ۳۰ سیکلوپنتادین، ۱ و ۵

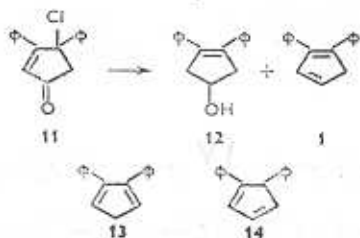


توزیل هیدرازون های ۵ و ۶ در حالت جامد بی رنگ می باشند ولی ماده ۶ در مجاورت نور خورشید حتی خیلی ضعیف به سرعت زرد می شود، این ماده فتوکرم است زیرا که با حل شدن و تبخیر حلال در تاریکی بی رنگ می شود. رنگین شدن سمی کار بازون این دوستون، در مجاورت نور تذکر داده شده است (۴۳).

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

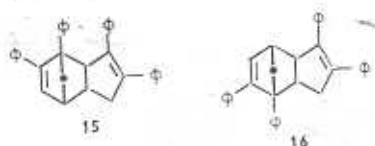


مانند دیگر فنیل سیکلوپنتادین ها این کر بورنیز با ایزومر همراه نیست و از سه ساختمان

معمولاً برای آن در مجاورت سولفات مس انیدر، فابرد می‌شود. به همین جهت آن مجاورت سولفات مس انیدر از بین می‌رود (۷۳ و ۷۴).

حرارت دادن دی‌فنیل - ۱ و ۲ سیکلوپنتادین 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 سیکلوپنتادین، ۱ تولید می‌کند.

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

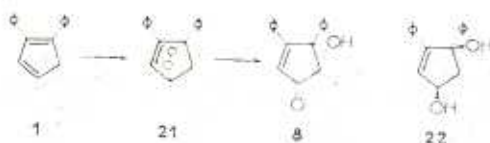


احتمال ساختمان، ۱۷ از دو ساختمان دیگر ۱۵ و ۱۶ بیشتر است. این دیمتر دینیک بین دی‌فنیل - ۲ و ۳ سیکلوپنتادین، ۱۳ (دین) و دی‌فنیل - ۱ و ۲ سیکلوپنتادین (فیلودین) تولید می‌شود.



از اثر اسید پارانیتر و پر بنزوتیک بر دایمر ۱۷ یک مونواپواکسید با ساختمان ۱۸ تشکیل می‌شود. اثر طولانی اسید پارانیتر و پر بنزوتیک بر این دایمر یک دی‌پواکسید ۱۹ 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 پتان 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.

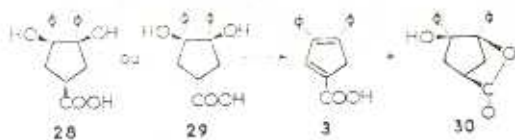
از احیاء فتواکسید ۲۶ سیس دیول ۲۵ به وجود می آید. برای تهیه این دیول یا ایزومر ترانس آن، در حلالهای مختلف یدور متیل منیزیم بر ستول ۸ اثر داده شده که در تمام آزمایش ها ستول ۸ بدون تغییر باقی می ماند.

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



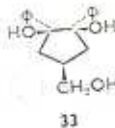
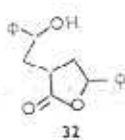
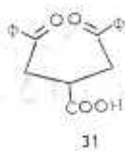
III- اسید دی فیل-۴۹۳ سیکلوپنتادین کربوکسیلیک-۳۰۱

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

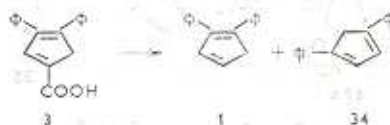


دودی دی هیدروکسی اسید ۲۸ و ۲۹ از احیاء اسید دی فناسیل استیک، ۳۱ تشکیل می شوند، در این واکنش يك ماده فرعی خنثی بمقدار کم تولید می شود، های آن نشان می دهند که لاکتون ۳۲ است.

در شرایط آبگیری ملایم تر، (فقط CH₂-COOH) دی هیدروکسی اسید ۲۸ در 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 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.

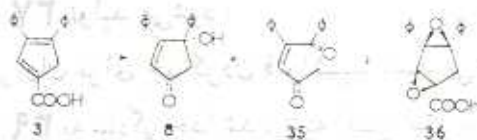


۳۴ که مقدار این دو جسم بسیار کم است. مهاجرت های مشابهی برای فنیل مشاهده شده است (۷)



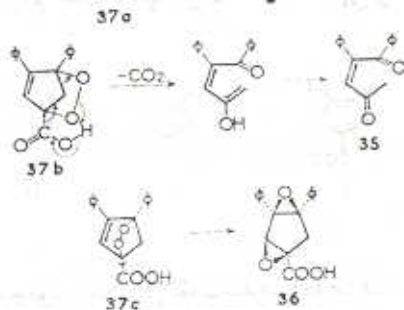
حرارت دادن اسید در محلول آبکی کربنات سدیم (در ظرف بسته و خلاء، برای جلوگیری از اتواکسید اسیون اسید) دی فنیل-۲۱ سیکلوپنتادین تولید نمی کند، بلکه مخلوطی از چند دیمر بوجود می آید که دیمر ۱۷ جدا شده است.

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.



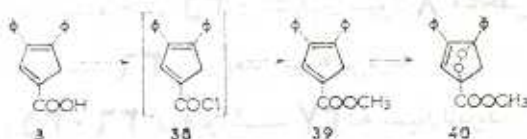
ساختمان دی ستون ۳۵ که از باز شدن حلقه پنج عضوی تشکیل می شود و همچنین آرایش سیس آن بوسیله ستولی شدن ساده جسم ۳۵ و تشکیل ستول ۸ مشخص شده است. طریقه تعیین ساختمان دی اپواکسی اسید ۳۶ را، بعد خواهیم دید.

سه ماده اخیر، ۸، ۳۵ و ۳۶ از فتواکسید ۳۷ که بسیار 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.

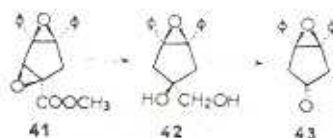
گرچه کوشش‌های فراوان برای جداکردن فتواکسید اسید بی‌نتیجه بود ۴۰ حاصل از استر متیلیک ۳۹ به سادگی جدا شد. تهیه این استر، بوسیله دیان سولفات میتل بر نمک اسید و یا استری شدن مستقیم، امکان پذیر نبود ولی بو کلرور اسید ۳۸ تهیه شد.



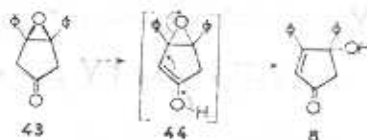
فتواکسیداسیون استر ۳۹، در حرارت معمولی انجام می‌شود، لازم به‌تذکر نیست کسبختگی عوامل اسید و استر مواد ۳ و ۳۹ در واکنش فتواکسیداسیون یکدیگر را کندکننده ندارد زیرا که سرعت این واکنش‌ها تا حدی برابر سرعت واکنش فتو

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 سیکلوپنتادین 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.

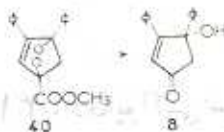


اپواکسی ستون ۴۳، تحت تأثیر اسید یا باز و یا بوسیله جذب روی سیلیس به سادگی ستول
 ۸، تولید می کند این واکنش را می توان با تشکیل انول ۴۴، یا انولات مربوطه تفسیر کرد.
 واکنش های ایزومریزه شدن مشابه، کمتر مشاهده شده است (۳۳).

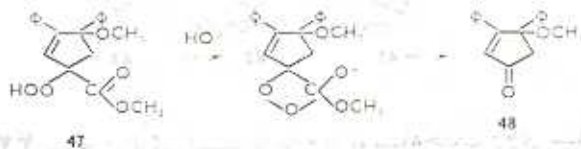


برخی از خواص فتواکسید ۴۰، مطالعه شده.

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 بصورت انجام می شود.



طیف R.M.N ماده ۴۷. نشان می دهد که خالص است لیکن وجود در 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 شده دیفنل - 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 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 فلیپس (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، $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ 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 دمای ۵۰°C به مدت ۶ ساعت یک پطاس 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 ۵cc/۱ متانول پطاس 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 ۱۵g/۰۲۳ ستول ۲۳، ۰/۲g توزیل هیدرازون و ۵cc/۰۱۰ اسید تهیه و در تاریکی قرار می دهیم پس از یک ساعت با اتر و آب شسته ۰/۲۵g توزیل هیدرازون 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 ۵/۵۳-۵/۵۹ ۷۱/۷۰-۷۱/۶۰ % 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 دو خط طیفی متمرکز در ۴/۶۴ (H در وضعیت ۴، ۱۸ HZ) یک خط طیفی در ۷/۸ (H α آروماتیک)، یک خط طیفی در ۷/۱۰ (NH).

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

طیف IR: $\nu(\text{OH})$ ۳۴۹۰، $\nu(\text{NH})$ ۳۱۸۰، $\nu(\text{C}=\text{C})$ ۱۶۲۰ (KBr) ۷/۳۶، ۶/۸۳، ۵/۳۱، ۶۹/۱۵ % بدست آمده

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، $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_5$ ، ۱۰۰ mg استول ۸، ۱۰۰ mg کلرئیدرات 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 $\text{Finst} 283 - 285^{\circ}$

تجزیه

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

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

طیف R-M-N [DMSO(D₂O)]: چهار خط طیفی متعرج در ۲/۹۱ (CH₂ ۱۸۸ HZ)، دو خط طیفی منفرد در ۶/۱۹ و ۶/۸۹ (H و NH اتیلنی در وضع ۲)، یک خط طیفی در ۶/۲۱ (NH)، چند خط طیفی ۷/۱ و ۷/۷ (H 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 - ۳ و ۴ سیکلوپنتن - ۲ ال ۴، (۴۷) حرارت دادن الکل ۴ در یک تصعید کننده و در خلاء، 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 و 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 و ۳ سیکلوپنتادین کربوکسیلیک 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 سیکلوپنتادین ۳۴، (۴۰) و ۲۵ mg (۱۵% Rdt) دی فنیل- ۲ و ۱ سیکلوپنتادین 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، فلورسان نیست، خالص کردن این کربور بوسیله انجلا 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 متمركز در ۳/۴۲ H₂ در وضع

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

۴/۱ HZ $\equiv$ J ۳ و ۵ (چند خط طیفی بین ۷/۲۵ و ۷ H₁) آروماتیک

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 : H ۶/۲۴ - محاسبه
 ۹۰/۳۷-۹۰/۲۳ : ۶/۳۲-۶/۵۴ - بدست آمده
 طیف U. V : ۲۲۸(۴۲۲۰۰۰) و ۳۰۸(۱۱۰۰۰)
 طیف IR : ۸۹۰ و ۹۶۰ (C-O)
 طیف R. M. N : یک گروه خط طیفی، حدود ۱/۷ و ۲/۰۵ (Ha و Hb) ۸ Hz, Jd
 حدود ۲/۴۵ و ۲/۶ (Hc و Hd) ۷/۵ Hz, Jde
 حدود ۲/۹۵ (He) ۱۲ Hz, Jec ۱۴/۵ Hz, Jcd
 حدود ۳/۶ (Hh) چهار خط، Jhe ۹ Hz, Jhg ۳/۵ Hz
 (۲۰ H آروماتیک) ۷/۵

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 $C_{17}H_{14}O_2$

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

ناپایدار 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 $C_{17}H_{14}O_2$ ، 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 : (ε ۱۶۰۰۰) λ_{max} ۲۵۲

يك خط طیفی در δ/τ (OH وضع ۱) دو خط طیفی در δ/τ ۶/۴ (H اتیلنی در وضع ۳، Hz ۳۰۰۰۰۰) خط طیفی بین ۷ و δ/τ ۵/۷ (H_{α} آروماتیک).

میتل - ۴ دی فنیل - ۱ و ۲ سیکلوپنتادین ۲، $\text{C}_{18}\text{H}_{15}$ ، ۲

(۱) دی فنیل - ۳ و ۴ سیکلوپنتن - ۲ ان و CH_2MgI - منیزین حاصل از C و H و Mg منیزیم را به محلول 0.4g ستون ۲۳ در 60°C اترانی در اضافه نموده، در حرارت پس از ۳ روز 0.45g (۶۲٪ Rdt) کربور تولید می شود.

تبدیل ستون ۲۳ به الکل ۲۴ پس از ۳۰ دقیقه کامل است لیکن الکل متبلر اسیداستیک یا اسیداستیک همراه با ۵٪ H_2SO_4 الکل را نابود می کند.

(۲) احیاء استر ۳۹ به محلول 0.4g استر ۳۹ در 60°C اترانی در 0.7g H_2O شده پس از يك ساعت و ۳۰ دقیقه، هیدرولیز بوسیله $10\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 0.18g (۵۵٪ Rdt) تولید می شود $79-82^\circ\text{C}$ 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 $U.V$: $332(318000) 320(9000)$ λ_{max}

طیف $R.M.N$: دو خط طیفی در $2/1$ (CH_2 ، $1/5\text{Hz}$) دو خط طیفی در $3/38$

چند خط طیفی در $6/25$ (H اتیلنی) يك گروه خط طیفی بین ۷ و $7/4$ (H_{α})

فتواکسید میتل - ۴ دی فنیل - ۱ و ۲ سیکلوپنتادین ۲، $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2$ ، ۲۶

به محلولی از 0.45g کربور ۲ و 5mg بلودو میتیلن در 350cc 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 پهن در ۳/۵۵ (HO_2) يك خط طیفی در ۶/۲۱ (H) (تیلنی) چند خط طیفی بین ۷/۴ و ۷/۴۰ (آروماتیک)

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

محلول ۰/۳g فتواکسید ۲۶ در ۲۰ cc 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 (H) در وضع ۳) چند خط طیفی بین ۷/۴ و ۷/۴۰ (H) (آروماتیک)

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

محاسبه : $C_{76/57} \%$ H_{6/43}

بدست آمده : $76/49-76/71 \%$ 6/70

طیف U.V : λ_{max} 252, 257, 262

طیف IR : $\nu(C=O)$ 1780, $\nu(OH)$ 3680, 3605, 3450

طیف R.M.N : چند خط طیفی بین 1/7 و 3 (H δ غیر بنزیلی) شامل یک خط پهن در 6/2 که با افزایش D₂O ناپدید می شود (OH) چهار خط طیفی متمرکز در 9/1 بنزیلی در 7/5 (H α) سه خط طیفی متمرکز در 5/5 (H بنزیلی در حلقه J₁Hz) چند خط بین 2/2 و 7/4 (H α آروماتیک)

لاکتون اسیدسیس دی فنیل-493 سیکلوپنتان دیول-493 کربو کسلیک 30-O-

1- 50 mg دی هیدروکسی اسیدسیس 28 را مدت 3 ساعت در خلاء و حرارت 60° می دهیم، استخراج با اتر شستشو با Na₂CO₃، محلول اتری 23 mg (Rdt %50) لاکتو تولید می کند.

2- محلول 50 mg دی هیدروکسی اسیدسیس 28 در 2cc اسید استیک را مدت 4 در 100° حرارت قرار داده، استخراج با اتر 20 mg (Rdt %43) لاکتون 30 تو Finst 212-214° (اتانول).

تجزیه

محاسبه : $C_{77/12}$ H 5/75

% بدست آمده : 76/99 5/78

طیف U.V (اتر) : λ_{max} 253, 258, 266

طیف IR : $\nu(C=O)$ 1760, $\nu(OH)$ 3590, 3380

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 $LiAlH_4$ ۷۰ mg 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 (بترن) بنظر می رسد که با تبخیر کند محلول بنزنی بلورهای دیگری ظاهر می شود

$125-127^\circ$ First

تجزیه

H ۷/۰۹ C ۷۶/۰۳ % محاسبه

۷/۲۴-۷/۲۵ ۷۶/۱۶-۷۶/۲۰ % بدست آمده

طیف U.V: ۲۵۹ ، ۲۶۵ ، ۲۵۳ λ_{max}

طیف IR: ۳۴۰۰ ، ۳۵۴۵ ، ۳۵۸۰ ، ۳۶۲۰ (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_2Hz)

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، با هم 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 و 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 $121-122^{\circ}$ Finst (بنزن)

تجزیه

محاسبه : C ۸۱/۵۸ H ۵/۶۴ O ۱۲/۷۹
بدست آمده : ۸۱/۳۹ ۵/۶۰ ۱۲/۸۴

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

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) چند خط طیفی بین $7/2$ و $7/6$ (H آروماتیک) چند خط طیفی بین $7/8$ و $8/1$ (H₂ 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 ۲۹ دی فنیل - ۳ ۴۹ سیکلوفنتان 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 بلودومیلین 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 : λ_{max} ۲۴۵ ، ۳۴۰

طیف I.R : $\nu(C=O)$ ۱۷۰۵

طیف R.M.N : یک خط طیفی در ۳/۸۲ (CH_2) دو خط طیفی متمرکز در ۳/۸۵ ($(J_{16}HzCH_2)$) ، دو خط طیفی متمرکز در ۷/۳ (H_{10} آروماتیک) سه خط طیفی متمرکز در ۷/۶ (H اتیلنی $J_{16}Hz$)

فتواکسید استر ۴۰ ، $C_{14}H_{16}O_2$

محلولی از ۲۰۰mg استر ۳۹ ، ۲mg بلودومتیلن در ۱۸۰ cc 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. $Finst 134-138^\circ$

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 : $\nu(C=O)$ ۱۷۶۰

طیف R.M.N : چهار خط طیفی متمرکز در ۲/۸۲ ($J_{9}HzCH_2$) ، 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 % محاسبه H ۵/۸۵ O ۲۰/۶۲

% 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 $2/73$ ($J 14/5 Hz CH_2$)، دو خط طیفی منفرد $3/56$ و $4/05$ (HO_2)، یک خط طیفی در $3/81$ (CH_2)، یک خط طیفی در $6/26$ (H اتیلنی)، چند خط طیفی بین $7/1$ و $7/6$ (H آرومانیک)

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

۴۶، $C_{18}H_{24}O_2$

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 می زنیم و ستول ۸ را جدا می کنیم.

هیدروپراکسی- ۱ متوکسی- ۴ دی فنیل- ۳۹۳ سیکلوپنتن- ۲ کربوکسی



به ۳۰۰ mg فتواکسید ۴۰ ، ۲۰ cc متانول محتوی ۱٪ H_2SO_4 اضافه کربنات سدیم اضافه می کنیم، تبخیر متانول، استخراج با اتر ۱۶۷ mg (۵۰٪) تولید می شود، چنانچه زمان واکنش اضافه شود یک اسید غیر متبلور ایجاد کردن بوسیله انحلال در اتر و تبخیر آن صورت می گیرد $131-132^\circ \text{inst}$ 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 ، $\nu(\text{C}-\text{H})$ ، ۱۶۳۰ ، $\nu(\text{C}=\text{C})$ ، ۱۷۴۰ (O)

$\nu(\text{OH})$ ۳۵۰۰

طیف R.M.N : یک خط طیفی در ۷/۶۶ (CH_۲) ، یک خط طیفی در

یک خط طیفی در ۳/۷۸ (CO₂CH_۲) یک خط طیفی در ۶/۵۷ (H اتیلنی

۷/۱۵ و ۷/۶ (H آروماتیک) یک خط طیفی در ۹/۴ (OH)

متوکسی- ۴ دی فنیل- ۳۹۳ 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 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/۰ استر ۳۹، رادکلر و فرم

حل کرده، ۱۵ دقیقه می جوشانیم ۴۵g/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-۱ ۴۲، $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$

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)

۷۶/۷۸ : % بدست آمده

۶/۴۷

۱۷/۳۹

طیف U.V : ۲۶۲ $\lambda_{\max}$

طیف IR: يك خط طيفی پهن در ۳۵۳۰، ν (OH)، ۸۹۵، ۹۱۰، ۹۵۰ (C-O)

اپواکسی-۴۹۲ دی فنیل-۴۹۳ سیکلوپنتانون ۴۳ $C_{17}H_{14}O_4$

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

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

Finst ۱۰۴-۱۰۵° (اتانول)

تجزیه

C ۸۱/۵۸ : % محاسبه

H ۵/۶۴

O ۱۲/۷۹

۸۱/۸۴ : % بدست آمده

۵/۹۱

۱۲/۵۶

طیف U.V : ۲۶۱ $\lambda_{\max}$

طیف IR : ۱۷۵۵ ν (C=O)

طیف R.M.N : چهار خط طیفی متمرکز در ۳/۰۵ (دو CH_2 ، ۱۲ Hz)

طیفی متمرکز در ۷/۲ (۱۰ H آروماتیک).

ایزومریزه شدن به ستول ۸:

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

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

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

H_2SO_4 مدت يك ساعت مجاور کرده، استخراج با اتر ۲۰ mg (۶۶ % Rdt) ستول ۸

- 1901, **8**, 1; IRACKI et J. R. COOK, *J. chem. Soc.*, 1961, 61, 1326.
- (11) P. L. FAYSON et R. J. WILLIAMS, *J. chem. Soc.*, 1961, 4150.
- (12) J. WISEMANN et F. H. NEWMANN, *Liebigs Ann.*, 1898, 302, 226.
- (13) J. WISEMANN et H. CARPENTIER, *ibid.*, 1898, 302, 226.
- (14) N. ZHAROV et B. SCHNITZ, *ibid.*, 1925, 445, 266.
- (15) C. F. H. ALLEN et J. A. VASALLAS, *J. amer. chem. Soc.*, 1935, 57, 1381.
- (16) G. D. SCHRYVER, *Angew. Chem.*, 1952, 64, 121; G. D. SCHRYVER et D. E. DONLAP, *ibid.*, 1956, 68, 258.
- (17) G. O. SCHRYVER, W. MÜLLER et H. PERNAU, *Antonie Leeuw.*, 1954, 41, 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, 250, 2851.
- (20) Ch. DUFRASSE, A. ÉTIENNE et J. MURRY, *C.R. Acad. sci.*, 1954, 239, 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.*, 1954, 21, 1201.
- (24) J.-J. BASSELIER et Mlle M.-J. SCHOLL, *C.R. Acad. sci.*, 1964, 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. RANON, *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, 250, 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*, 1961, 74, 1195.