

واکنش بین ۱۰، ۱۱ - دی اکسو - دی بنزو (a, d) سیکلوهپتادین - (۴، ۱)
و ترکیبات الیفاتی دی آزو

هوشنگ جمشید فرودیان

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان

چکیده:

در اثر افزودن محلول اتری دی آزومتان به ۱۰، ۱۱ - دی اکسو - دی بنزو (a, d) سیکلوهپتادین (۴، ۱) (I) در تتراهیدرو فوران / الکل در مجاورت مقدار کمی کلرور لیتیوم انیدر بعنوان کاتالیزر محصول اصلی بیس اپوکسید (II) است. واکنش جسم (I) بادی آزواستیک استر در بنزن و در مجاورت کلرور روی انیدر یا - کلرور آمونیوم انیدر تولید جسم (III) می نماید که با فرم انولی آن در تعادل می باشد. اگر این واکنش در الکل و در مجاورت پودر مس انجام پذیرد، محصول واکنش ترکیب (IV) است.

مقدمه:

تاکنون در واکنش a - دی کتون ها بادی آزومتان، اپوکسید تنها محصول بدست آمده و شناخته شده است (۱ و ۲) که تحت شرایط بخصوصی این ترکیب غالباً " محصول اصلی می باشد. (۳) Mirwald در جهت از دیاد اپوکسی کتون واکنش جسم (I) را با ۳ تا ۴ برابر محلول اتری دی آزومتان با استفاده از حلال دی اکسان / بنزن به نسبت ۱:۱ در تحت درجه حرارت ۱۵^o - انجام داد. او سپس با ترکیب اپوکسی کتون بدست آمده و دی آزومتان توانست محصول دیگری و بمقدار کم بدست آورد که پس از تجزیه عنصری فرمول بیس اپوکسید (II) را برای این محصول منظور نمود. (۴) Eistert و همکاران توانستند با استفاده از کلرور لیتیوم انیدر بعنوان کاتالیزر در واکنش فناترن کینون بادی آزومتان، بیس اپوکسید مربوط را بصورت محصول اصلی بدست آورند. با توجه به آنچه بیان شده است سعی بر این است که با استفاده از روش Eistert واکنش جسم (I) بادی آزومتان انجام شود و نوع بیس اپوکسید حاصل مطالعه گردد. در قسمت دوم اثر دی آزواستیک استر بر روی جسم (I) در حلالهای مختلف و کاتالیزورهای متفاوت مورد بررسی قرار گرفته است.

طرز کار:

اثر دی‌آزومتان بر ۱۱،۱۰ - دی‌اکسو - دی‌بنزو (a و d) - سیکلوهپتادین (۴،۱) (I) .
 ۱/۱ گرم (۵ میلی‌مول) جسم (I) به مخلوطی از ۵/۹ گرم (۲۰ میلی‌مول) کلرور لیتیوم انیدر
 در تتراهیدروفوران انیدر و اتانول (۵ میلی‌لیتر) اضافه گردید . با بهم زدن و سرد نمودن این مخلوط محلول اتری
 دی‌آزومتان (حاصل از ترکیب نمودن ۵/۵ گرم N - نیتروزو متیل اوره با پتاس ۴۰٪ در اتر (۵۰ میلی‌لیتر)
 بر آن اثر داده شد که بلافاصله گاز ازت متصاعد گردید . پس از صاف نمودن حلال آن تحت فشار کم تبخیر و
 جسم حاصل ، دی‌بنزو (a ، d) سیکلوهپتادین (۴،۱) - ۱۱،۱۰ - دی‌اسپیرو - ۲،۲ - اکسیران (II)
 دوباره از اتانول متبلور گردید . کریستال‌های بیرنگ با نقطه ذوب ۱۲۸-۱۲۷ (۲۰۰ میلی‌گرم ، ۲۲٪) بدست آمد .

	C	H
محاسبه شده	۸۱/۲	۵/۶۴
بدست آمده	۸۱/۲	۵/۵۹

اثر دی‌آزواستیک‌استر بر ۱۱،۱۰ - دی‌اکسو - دی‌بنزو (a ، d) - سیکلوهپتادین (۴،۱) (I) در مجاورت کلرور روی انیدر .

۱/۱ گرم (۵ میلی‌مول) جسم (I) را در بنزن مطلق (۵ میلی‌لیتر) حل نموده و به آن دی‌آزواستیک‌استر
 (۴ گرم - ۳۳ میلی‌مول) اضافه گردید . با بهم زدن در فواصل نیم ساعت یک نوک اسپتال کلرور روی انیدر
 (در مجموع ۱/۵ - ۱ گرم) داخل می‌نمائیم . پس از اتمام کلرور روی ، بهم زدن را مدت ۸ ساعت دیگر ادامه داده
 و سپس دی‌آزواستیک‌استر اضافی را پس از کمی گرم نمودن مخلوط با اسید کلریدریک پنج‌نرمال از بین می‌بریم .
 بعد از افزودن آب ، جسم روغنی شکل قهوه‌ای رنگی بدست می‌آید که با اتر استخراج نموده پس از شستن با آب
 و خشک نمودن آن با سولفات سدیم انیدر حلال آنرا در فشار کم تبخیر می‌کنیم . پس از چندین بار متبلور کردن از
 اتانول ترکیب ۱۲ - کربواتاکسی - ۱۱،۱۰ - دی‌اکسو - دی‌بنزو (a ، d) سیکلواکتادیان (۴ و ۱) (III)
 (۴۵۰ میلی‌گرم - ۳۲٪) با نقطه ذوب ۱۲۴ - ۱۲۳ بدست می‌آید . این جسم با محلول کرور فریک در متانول
 ایجاد رنگ قرمز تیره می‌نماید .

	C	H
محاسبه شده	۴۷/۱	۵/۲۰
بدست آمده	۷۳/۸	۵/۲۴

اثر دی‌آزواستیک‌استر بر ۱۱،۱۰ - دی‌اکسو - دی‌بنزو (a ، d) - سیکلوهپتادین (۴،۱) (I) در مجاورت کلرور آمونیوم انیدر .

۱/۱ گرم از جسم (I) را در تتراهیدروفوران مطلق (۵۰ میلی‌لیتر) حل نموده و به آن کلرور آمونیوم انیدر
 (یک گرم - ۱۶ میلی‌مول) اضافه می‌نمائیم . در حین بهم زدن کم‌کم به آن مخلوطی از دی‌آزواستیک‌استر (۳ گرم)
 در تتراهیدروفوران (۱۰۰ میلی‌لیتر) می‌افزائیم . ادامه واکنش و خالص نمودن ترکیب بدست آمده به ترتیبی که
 در فوق ذکر گردید صورت خواهد پذیرفت . مقدار جسم (III) بدست آمده برابر ۳۶۰ میلی‌گرم (۲۶٪) است .
 اثر دی‌آزواستیک‌استر بر ۱۱،۱۰ - دی‌اکسو - دی‌بنزو (a ، d) - سیکلوهپتادین (۴،۱) (I) در الکل و در مجاورت پودر مس .

۱/۱ گرم از جسم (I) و پودر مس (۵/۵ گرم) را در اتانول (۵۰ میلی‌لیتر) داخل می‌نمائیم .
 مخلوط را بجوش آورده و کم‌کم محلولی از دی‌آزواستیک‌استر (۳ گرم) در اتانول (۲۰ میلی‌لیتر) را قطره‌قطره

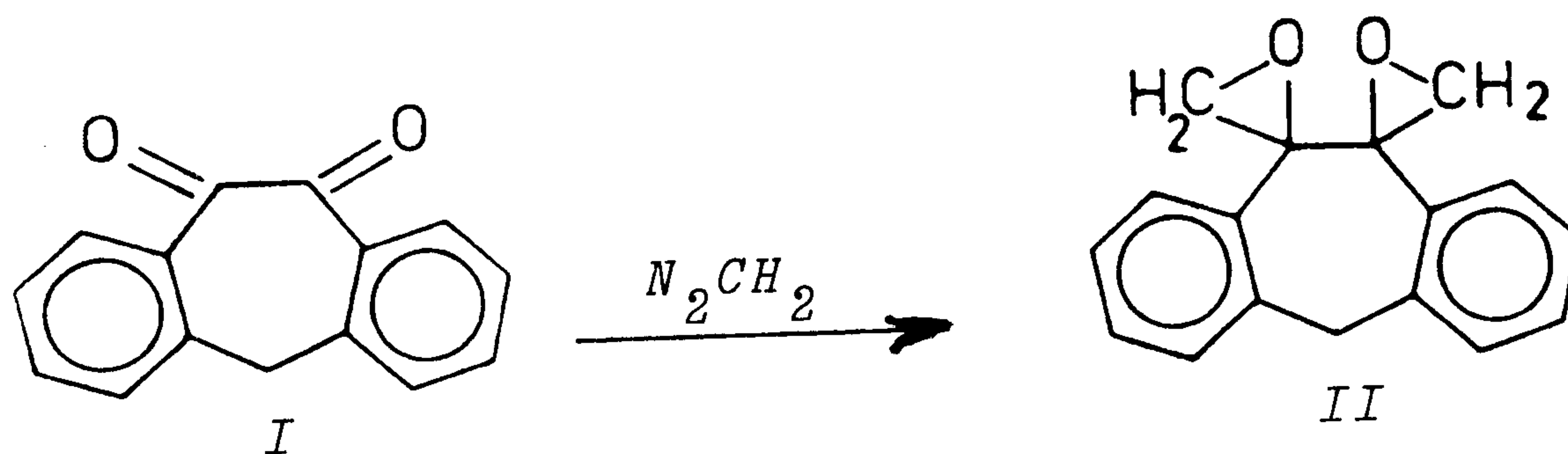
به آن اضافه می‌کنیم. پس از خروج گاز ازت مخلوط را بمدت یک ساعت حرارت داده و از صافی می‌گذرانیم در هنگام سرد شدن، محصول واکنش بصورت کریستال بدست می‌آید که از الکل مجدداً متبلور می‌گردد.

(۸/۵ گرم ۴۵٪) جسم ۱۱- هیدروکسی-۱۰-اکسو-۱۱- (اتاکسی-اتاکسی کربنیل-متیل)-دی بنزو (a, d) سیکلو هپتادین (۴, ۱) (IV) بانقطه ذوب ۱۵۳-۱۵۴ بدست می‌آید. این جسم هیچ واکنش رنگی با محلول کلرور فریک در متانول انجام نمی‌دهد.

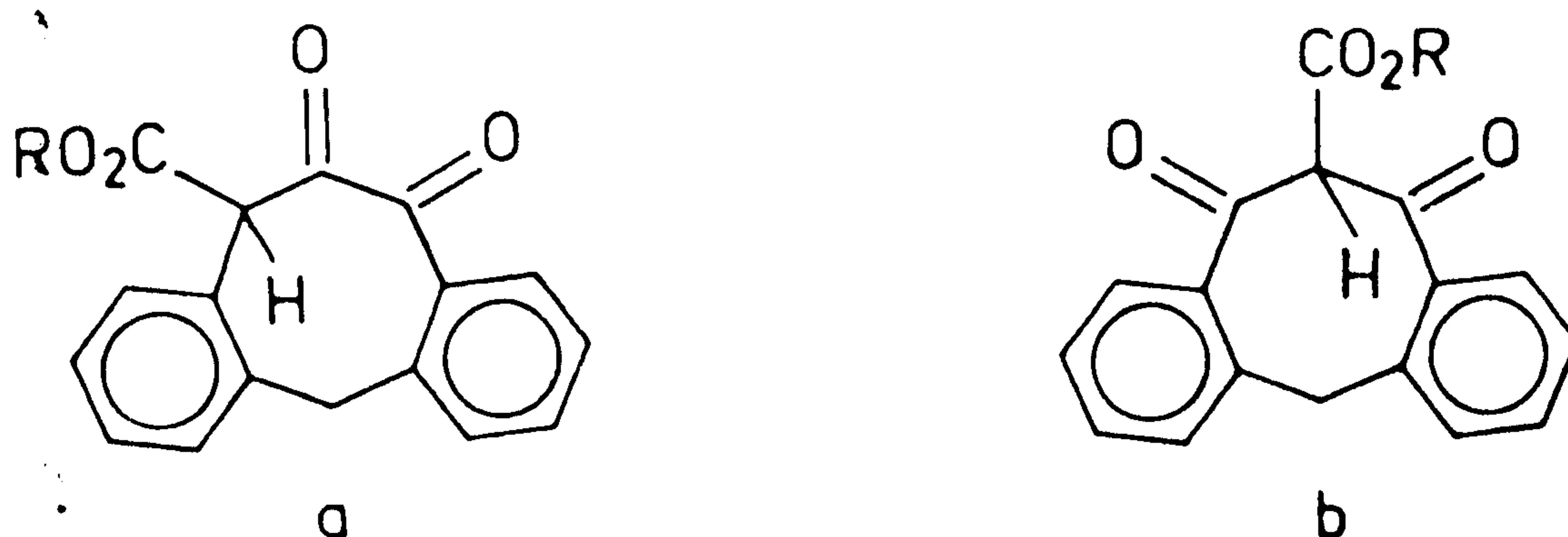
محاسبه شده	۷۱/۲	۶/۲۲
بدست آمده	۷۱/۰	۶/۲۰

نتایج و بحث:

واکنش جسم (I) با دی‌آزومتان در مجاورت کلرور لیتیوم انیدر در درجه حرارت پایین‌تر از صفر انجام شده است و تجزیه عنصری جسم حاصل باز نمای $C_{17}H_{14}O_2$ که بیانگر اضافه شدن دو گروه (CH_2) است، می‌باشد. طیف IR این ترکیب تأیید کننده فرمول (II) است، زیرا جذبهای مشخصه گروههای کربنیل موجود در جسم (I) از بین رفته و درازاء دوجذب مشخصه اکسیران در نواحی 1220 cm^{-1} ، 810 cm^{-1} ظاهر شده است.

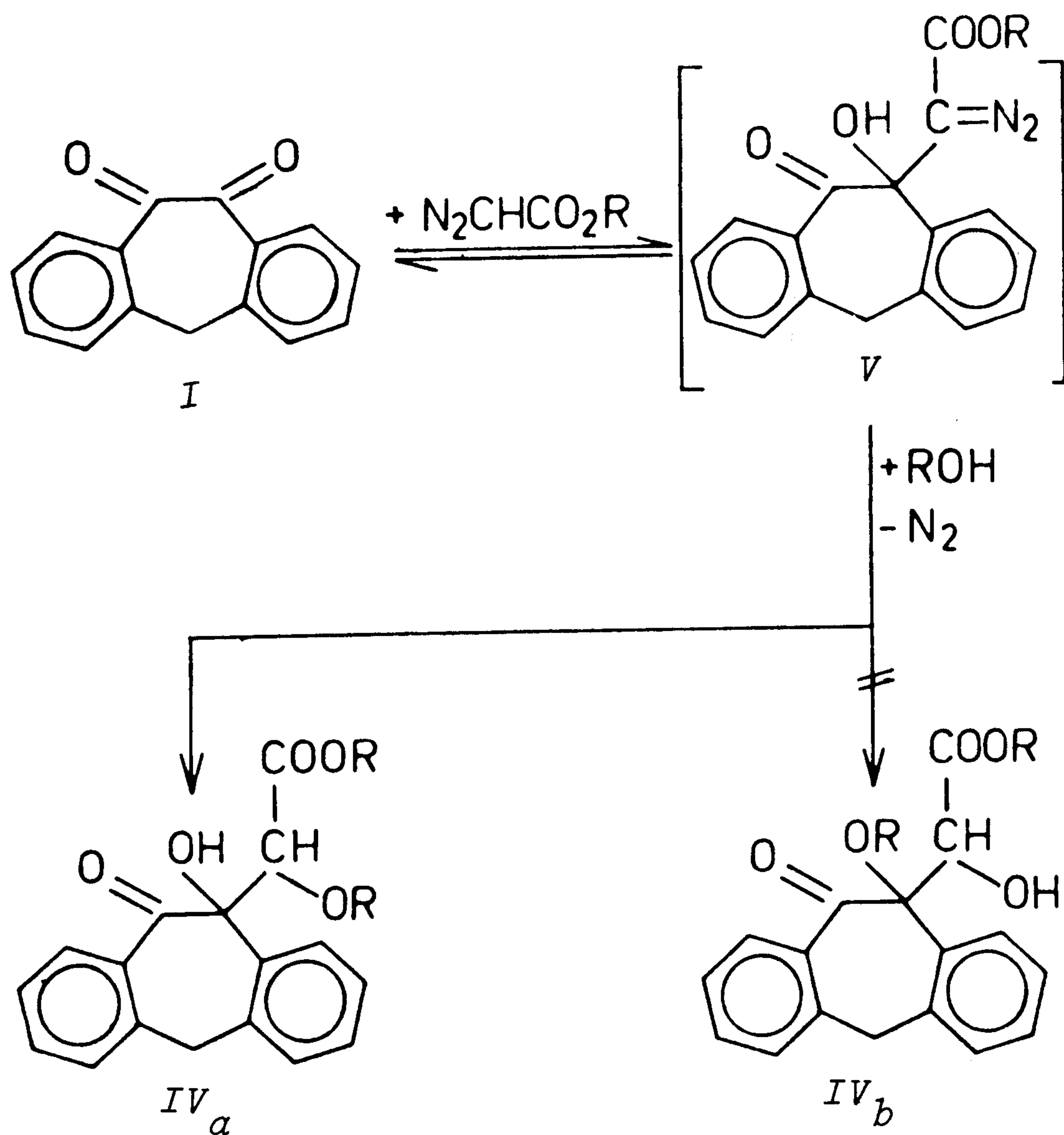


واکنش جسم (I) با دی‌آزواستیک استر انجام شده است. این واکنش در تحت شرایطی از قبیل نور، زمان (۲ روز تا ۴ هفته)، غلظت (دی‌آزواستیک استر ۱ تا ۱۰ مول در مقابل یک مول از (I))، حلال (بنزن، تتراهیدرو فوران، الکل) بدون استفاده از کاتالیزور انجام پذیر نیست و در کلیه این موارد جسم اولیه (I) دوباره بدست می‌آید. در صورتیکه واکنش جسم (I) با دی‌آزواستیک استر در مجاورت کاتالیزورهای مختلف (کلرور روی انیدر، کلرور آمونیوم انیدر) صورت می‌گیرد و محصول (III) حاصل می‌گردد و عواملی چون زمان و غلظت در این واکنش تأثیری ندارند. جدانمودن و خالص کردن محصول این دو واکنش، (III)، (با استفاده از دو کاتالیزور فوق) به یک طریق صورت می‌پذیرد. جذبهای مشخصه طیف IR این ترکیب (CH) در 3000 cm^{-1} و (CO) در $1640, 1660, 1680\text{ cm}^{-1}$ و تجزیه عنصری آن دال بر اضافه شدن گروه $CH-CO_2-C_2H_6$ به ترکیب (I) است. جسم حاصل که (III_a) یا (III_b) می‌تواند باشد با محلول کلرور فریک تولید رنگ قرمز تیره می‌نماید. هر دو جسم فوق الذکر می‌توانند انوله شده و بایون آهن سه ظرفیتی این کمپلکس رنگی را تولید نموده باشند (۶۵).



III

واکنش جسم (I) در الکل و در مجاورت مقدار کمی پودر مس با دی‌آزواستیک‌استر صورت می‌گیرد و محصول براساس تجزیه عنصری و طیف IR آن با جذب‌های مشخصه (OH) در 3400 cm^{-1} و (CO) در 1740 cm^{-1} مشخص می‌شود. اگرچه می‌توان دو ساخت (a) و (b) را برای جسم (IV) فرض نمود که از این دو با احتمال قوی ساخت (a) بدلیل ذیل مقبول‌تر است. در این واکنش، نخست جسم (I) با دی‌آزواستیک‌استر محصول اضافی الدول مانند (V) را می‌دهد که در تعادل با ترکیبات اولیه می‌باشد و پس از داخل نمودن پودر مس گروه دی‌آزو توسط (ROH) استخلاف می‌شود (V).



نتیجه کلی این است که واکنش a - دی‌کتون با دی‌آزومتان با استفاده از کلرورلیتیوم‌انیدر بعنوان کاتالیزور می‌تواند روش مستقیمی برای تهیه بیسراپوکسید مربوط باشد. ضمناً " درواکنش جسم (I) با دی‌آزواستیک‌استر نوع انتخاب کاتالیزور در جهت یابی واکنش مستقیماً دخالت دارد. مطالعه طیف‌های NMR و جرمی ترکیبات II ، III ، IV ، در جریان است.

References:

- 1) F.Arndt, B.Eistert, Ber. Dtsch. Chem.Ges. 62, (1929), P. 45.
- 2) B. Eistert, G.Fink, R.Willheim, Chem. Ber. 91, (1958), P. 2710.
- 3) L.Mirwald, Dissertation, Saarbrücken 1961.
- 4) B. Eistert, R.Wollheim, G.Fink, H.Minas, L.Klein, Chem. Ber. 101, (1968), P. 84.
- 5) B.Eistert, and P.Donath, Chem.Ber. 102, (1969), P.1725.
- 6) B. Eistert and H.Selzer, Chem.Ber. 96, (1956), P. 1234.
- 7) P. Yates, J.Amer.Chem.Soc. 74, (1952), P. 5376.