تهیه ۳، ۴- دی فنیل -۴- متوکسی -۲- سیکلوپنتن -۱-ال و مشتقات آن

کتایون مرجانی، محمود شریفی مقدم کاخکی و محسن موسوی:
دانشگاه تربیت معلم

چکیده

احیا متوکسی کتون ۱ به وسیله $NaBH_4$ متوکسی کتول ۲ می‌دهد. استرهای استات و توزیلات این الکل جدا نشدند ولی استربنزوات آن تهیه شد، احیا کتول ۲ بوسیله $LiAlH_4$ الکل ٤ تولید می‌کند. گر چه کتول ۹ تحت تأثیر متیل منیزیم یدید قرار نمی‌گیرد، ولی متوکسی کتون ۱ با متیل منیزیم یدید و فنیل منیزیم یدید واکنش داده هیدروکربن‌های مربوطه تشکیل می‌شوند. کتون ۱۳ در مجاورت فنیل منیزیم یدید به هیدروکربن ۱۴ تبدیل می شود. اجسام ۱۲ و ۱۴ به نور حساس هستند و به مخلوطی از مواد تبدیل می شوند.

مقدمه

تعدادی از مشتقات سیکلوپنتن ال خاصیت حشرکشی نشان داده‌اند[۱]، برخی باکتری‌کش هستند[۲] و بعضی در تهیه داروهای ضد تومور، ضد دیابت و ضد ویروس به کار می‌روند[۸]-[۳]. مشتقات متعددی از سیکلوپنتن ال تهیه شده و مورد مطالعه قرار گرفته اند که از آن جمله می‌توان ۳،٤- دی فنیل-۳- سیکلوپنتن -۱- ال [۹]، ۳، ٥- دی متیل -۳، ٤- دی فنیل ۲- سیکلوپنتن -۱- ال[۱۰]، الکینیل سیکلوپنتن ال‌ها[۱۱]، N- ترسیوبوتیل - ٤، ٤- دی فنیل -۲- سیکلوپنتیل آمین [۱۲]، ۲، ۳ و۳، ٤- دی فنیل سیکلوپنتیل آمین‌ها [۱۳] را نام برد ولی ۳، ٤- دی فنیل -٤- متوکسی -۲- سیکلوپنتن -۱- ال و مشتقات آن مطالعه نشده بودند که مورد توجه ما قرارگرفت.

بخش تجربی

نقاط ذوب به وسیله دستگاه گالنکامپ[۱] بر حسب درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری و تصحیح‌نشده هستند. طیف‌های IR, ^{1}HNMR و MS به ترتیب با دستگاه‌های« Perkin-Elmer٦۰ MHz (δ برحسب ppm)،۲٥۷- Perkin-Elmer (υ برحسب cm^{-1}) و Fingin TFQ 70 eV » ثبت شده‌اند.

٤- متوکسی - ۳، ٤- دی فنیل -۲- سیکلوپنتن -۱- ال ۲ $C_{18}H_{18}O_2$

۰/٥ گرم $NaBH_4$ حل شده در چند قطره آب به محلولی از ۰/۱ گرم(۰/۰۰۰۳ مول) متوکسی کتون ۱ [۱٤]

۱-Gallenkamp

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

در ۵۰ میلی‌لیترمتانول اضافه شد. پس از یک ساعت مخلوط واکنش را در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب ریخته متانول در حمام آب تبخیر و ماده آلی با اتر استخراج شد. تبخیر اتر ۷۰ میلی‌گرم(R =%٦٩) الکل ۲ تولید می‌کند، تبلور مجدد در اتانول mp =١٤٣-١٤٥°C

IR(KBr): ٣٢٠٠(OH) ، ١١٠٠ (C-O)

^{1}HNMR($CDCl_3$): δ ١/٨-٣, m (٣H); δ ٣/٣, S (٣H); δ ٥/٢, m (١H); δ ٦/٨, d (١H); δ ٧/٥, m (١٠H آروماتیک).

MS: ٢٦٦ (M^+), ٢٣٥ (M^+ - OMe).

٤- متوکسی - ٣، ٤- دی فنیل -٢- سیکلوپنتنیل -١- بنزوات ٣ $C_{23}H_{22}O_3$

به محلولی از ٠/٢ گرم(٠/٠٠٠٧ مول) الکل۲، ٥ میلی‌لیتر بنزن بی آب و٥ میلی‌لیتر پیریدین، دردمای صفر درجه به تدریج ١ میلی‌لیتر بنزوئیل کلرید اضافه شد. پس از ١٥٠ دقیقه مخلوط واکنش را در یک ارلن حاوی یخ ریخته با HCl رقیق، سپس سدیم بی‌کربنات رقیق وآب شسته با تبخیرحلال ماده‌ای متبلور نشد. کروماتوگرافی (اتیل استات١٠% هپتان٩٠%) ١٦٠ میلی‌گرم(R=%٥٨) استر می‌دهد. تبلور مجدد دراتانول mp=١١٦-١١٨°C

IR(KBr): ١٧٣٠(C=0)

^{1}HNMR ($CDCl_3$): δ ٢-٣/٣, m (٢H); δ٣/٥, s(٣H); δ, ٦/٤, m (١H); δ ٦/٩, d (١H); δ ٧/٢ – ٣ ٨/, m (١٥H آروماتیک).

M.S: ٣٧٠ (M^+), ٣٣٠ (M^+-OMe), ١٠٥ ($C_6H_5CO^+$), ٧٧ ($C_6H_5^+$).

٣، ٤- دی فنیل -٣- سیکلوپنتن -١- ال ٤

٠/٠٢ گرم $LiAlH_4$ به محلولی از ٠/٠٥ گرم (٠/٠٠١٨ مول) الکل۲، در٥ میلی‌لیتر اتر خشک اضافه شد. پس از ٢٤ ساعت مخلوط واکنش را در یخ ریخته، استخراج با اتر خشک، از تبخیر اتر ٠/٠٢٦ گرم (R=%٦٠) الکل ٤ تولید می‌شود. تبلور مجدد در اتانول mp=١٠٢-١٠٤ °C ([١٥] ١٠٢-١٠٤°C).

IR(KBr): ٣٥٩٠(OH)

احیا ٤- متوکسی ٣، ٤- دی فنیل -٢- سیکلوپنتن -١- ان ١

به محلولی از٠/٠٨ گرم(٠/٠٠٠٣ مول) متوکسی کتون ١ در١٥ میلی‌لیتر اتر خشک ٢ گرم پودر روی و ٠/٢ میلی‌لیتر استیک اسید اضافه شد پس از ٢٤ ساعت هم زدن، پودر روی با صافی جدا و محلول با آب تا خنثی شسته شد. از تبخیر اتر ماده روغنی شکلی به دست آمد که متبلور نشد. TLC ماده روغنی چند لکه نشان می‌داد که R_F یکی از آن‌ها با کتون ٦ [١٦] یکسان بود.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

۵- متوکسی - ۱، ۳، ۵- تری فنیل سیکلوپنتادین ۱۲ $C_{۲٤}H_{۲۰}O$

به محلولی از ۰/٦ گرم (۰/۰۰۲ مول) کتون ۱ در ۵۰ میلی‌لیتر اتر خشک در صفر درجه واکنش‌گر گرینیارد تهیه شده از ۰/۵ گرم نوار منیزیم و ۲/۵ میلی‌لیتر برومید فنیل در ۱۰ میلی‌لیتر اتر خشک به تدریج اضافه کرده پس از یک ساعت واکنش کامل می‌شود مخلوط واکنش را دربشر حاوی یخ و آمونیوم کلرید ریخته، استخراج با اتر، خشک، از تبخیر حلال ۰/٤ گرم (R =%۵۵) دین ۱۲ تولید شد، تبلور مجدد در سیکلوهگزان $^{\circ}C$ ۱۵۲- mp = ۱۵۰

IR(KBr): ۱٦۰۰(C=C), ۱۱۰۰(C-O)

^{۱}HNMR($CDCl_۳$): δ ۳/۵, s (۳H); δ٦/۷, s(۱H), δ ۷/۱-۸, m (۱۱H).

MS: ۳۲٤(M^+), ۳۰۹ (M^+-$CH_۳$), ۷۷ ($C_٦H_۵^+$).

۱ ،۲،٤- تری فنیل سیکلوپنتادین ۱۴ $C_{۲۳}H_{۱۸}$

به محلولی از۰/٦ گرم(۰/۰۰۲ مول) کتون۱۳[۱۰] در۵۰ میلی‌لیتر اتر خشک در صفر درجه واکنش‌گر گرینیارد حاصل از۰/۵ گرم نوار منیزیم ۲/۵ میلی‌لیتر برومید فنیل در۱۰ میلی‌لیتر اتر خشک به تدریج اضافه شد بعد از ٤۵ دقیقه مخلوط واکنش را در یک بشر حاوی یخ و آمونیوم کلرید ریخته، استخراج با اتر، تبخیر حلال ۰/٤۵ گرم (R =%٦۰) هیدروکربن ۱۴ تولید کرد تبلور مجدد در سیکلوهگزان $^{\circ}C$ ۱۵۰-۱٤۸=mp [mp=۱٤۸ $^{\circ}C$ (۱۷)].

IR(KBr): ۳۰۵۰ (C-H آروماتیک), ۱٦۰۰(C=C آروماتیک)

^{۱}HNMR($CDCl_۳$): δ۳/۹,s (۲H); δ۱/۷ ,s(۱H); δ۸ -۷/۵ ,m(۱۵H آروماتیک)

فتواکسیداسیون ۱، ۲، ٤- تری فنیل سیکلوپنتادین ۱۴

محلولی از ۰/۱ گرم (۰/۰۰۰۳ مول) دین ۱۴ در۵۰ میلی‌لیتر کلروفرم و۱ میلی‌لیتر محلول ۰/۱% متیلن بلو درکلروفرم را در ظرفی از جنس شیشه معمولی ریخته ظرف واکنش را در یک مخزن شیشه‌ای پر از آب ۲۰ درجه بین دو لامپ قرار داده و به وسیله یک پی پت اکسیژن به محلول دمیده شد پس از۳ دقیقه واکنش کامل می‌شود. تبخیر حلال در خلا، استخراج با اتر، تبخیر حلال ماده متبلوری تولید نکرد TLC تبدیل ماده اولیه به یک مخلوط را نشان می‌داد. همین آزمایش در مجاورت نور خورشید منجر به همین مخلوط شد.

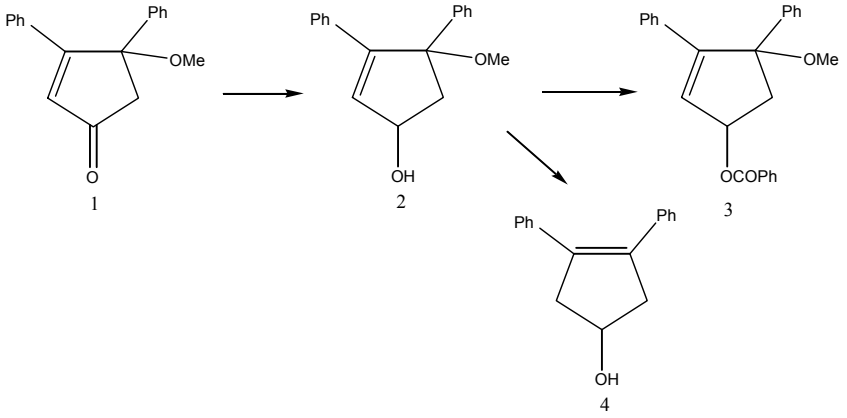
فتواکسیداسیون ۵- متوکسی -۱، ۳، ۵- تری فنیل سیکلوپنتادین ۱۲

واکنش در شرایط مشابه آزمایش فوق روی دین ۱۲ انجام شد و مشابه آن مخلوط غیرمتبلوری به دست آمد.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

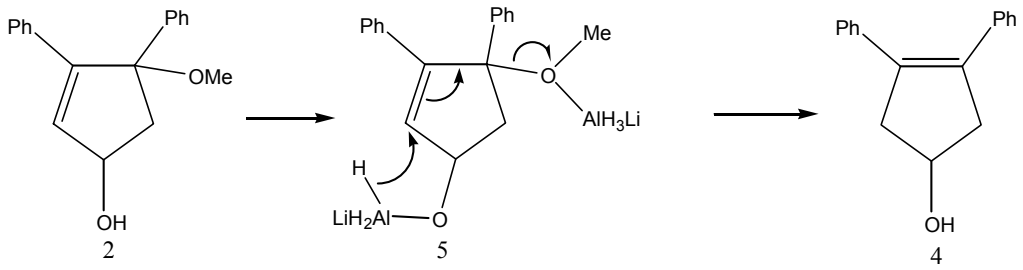
بحث و نتیجه گیری

احیا متوکسی کتون ۱ به وسیله $LiAlH_4$ مخلوطی تولید می‌کند که یکی از مواد تشکیل دهنده مخلوط متوکسی الکل ۲ می‌باشد. این متوکسی کتون توسط $NaBH_4$ در متانول با راندمان مناسبی به متوکسی الکل ۲ احیا می‌شود. ساختمان جسم ۲ به وسیله طیف سنجی و تهیه مشتقات آن تعیین شده است. اگر چه از اثر کلرید بنزوئیل در مجاورت پیریدین بر متوکسی الکل ۲ استر بنزوات به دست آمد که با استفاده از کروماتوگرافی(اتیل استات۱۰% هپتان ۹۰%) از مخلوط حاصل جدا شد ولی جداکردن توزیلات به وسیله کروماتوگرافی موفق نبود زیرا که این ترکیب روی صفحه کروماتوگرافی ناپایدار و به یک مخلوط تبدیل می‌شد. استراستات متوکسی الکل ۲ نیز به وسیله کروماتوگرافی از مخلوط جدا ولی متبلور نشد.



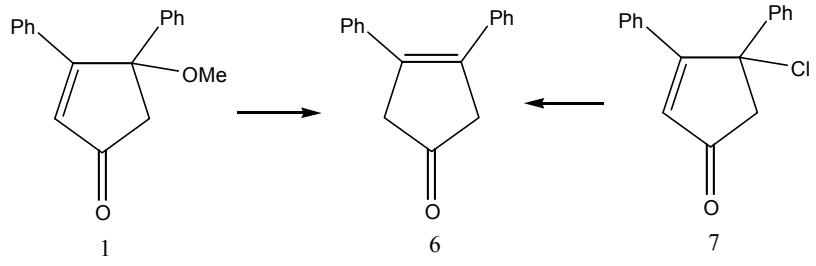
احیا متوکسی الکل ۲ به وسیله $LiAlH_4$ درمحلول اتری انیدر با جابه جایی پیوند دوگانه و حذف گروه متوکسی، الکل شناخته شده ٤ [۱۵] تولید می‌کند، ساختمان این الکل به وسیله طیف سنجی وعدم نزول نقطه انجماد مخلوط با الکل شناخته شده تعیین شد. می‌توان برای این واکنش احیا، مکانیسمی به صورت زیر پیشنهاد کرد.

از اثر $LiAlH_4$ بر متوکسی الکل ۲، ابتدا کمپلکس ٥ ایجاد می‌شود که با انتقال داخل مولکولی یک یون هیدرید از کمپلکس آلومینیوم‌دار عامل الکلی به کربن اتیلنی موقعیت α و حذف کمپلکس آلومینیوم‌دار گروه متوکسی همراه با جابه جایی پیوند دوگانه الکل ٤ تولید می‌شود.



[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

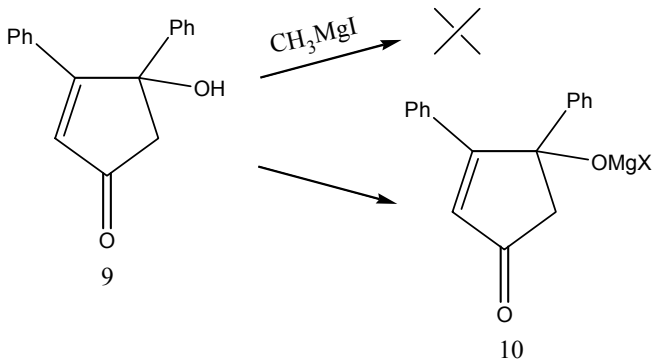
کلروکتون۷ به وسیله پودر روی در اتر با راندمان ۹۷٪ به کتون۶ تبدیل شده است[۱۶]. به منظور تهیه این کتون، ٤- متوکسی –۳، ٤- دی فنیل –۲- سیکلوپنتن –۱- ان ۱تحت تأثیر پودر روی در اتر قرار گرفت. این واکنش مخلوطی تولید کرد که متبلور نشد. TLC نشان داد که یکی از مواد موجود در مخلوط، کتون اتیلنی غیر مزدوج ٦ می‌باشد. علت ایجاد این مخلوط مربوط به کمتر بودن الکترون کشندگی گروه متوکسی نسبت به اتم کلر می‌باشد که باعث پایداری بیشتر رادیکال آنیون ۸a نسبت به ۸b شده و در نتیجه ۸a می‌تواند با رادیکال‌های محیط ترکیب شده اجسام مختلفی تولید کند.



1 6 7

8

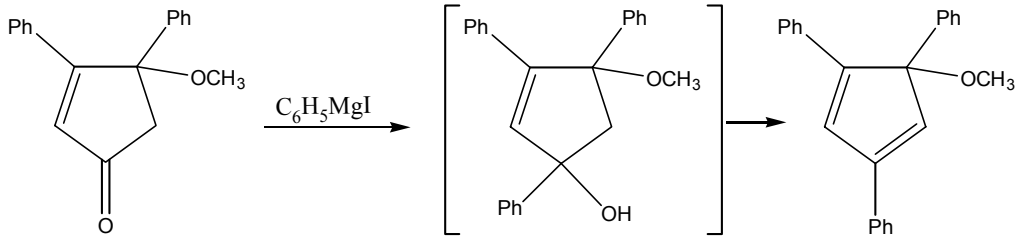
RiO و همکارانش[۱۷] اعلام کرده بودند که یدید متیل منیزیم درحلال‌های مختلف(اتر،THF، بنزن وزایلن) حتی در حرارت بر کتول ۹ بی‌اثر بوده است. ما متوجه شدیم که علت عدم فعالیت این کتول در مقابل یدید متیل منیزیم باید مربوط به هیدروژن اسیدی عامل الکلی و تبدیل جسم ۹ به الکلات۱۰ غیرمحلول در محیط باشد که بدین ترتیب از دسترس CH_3MgI خارج می‌شود.



9 10

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

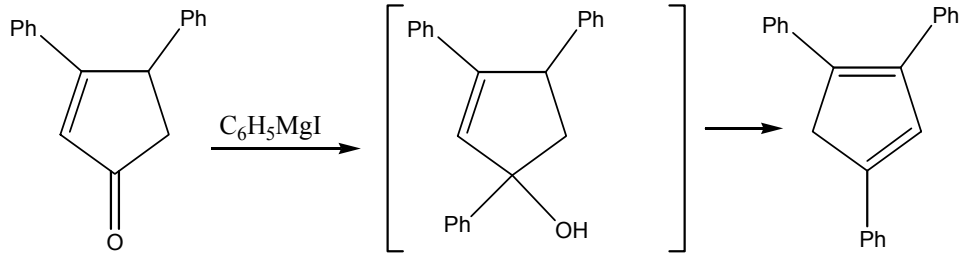
به منظور اثبات این فرضیه و همچنین تهیه متوکسی الکل‌های با عامل الکلی نوع سوم اثر CH_3MgI و MgI C_6H_5 بر متوکسی کتون۱ بررسی شد در هر دو مورد واکنش‌ها انجام ولی در واکنش CH_3MgI ماده‌ای به دست آمد که متبلور نشد و در مجاورت هوا و نور به تدریج به مخلوط پیچیده‌ای تبدیل گردید. در واکنش برومید فنیل منیزیم با متوکسی کتون۱ الکل ۱۱ تولید که در محیط واکنش با حذف یک مولکول آب به دین ۱۲ تبدیل می‌شود. ساختمان این دین به وسیله طیف سنجی تعیین شده است.



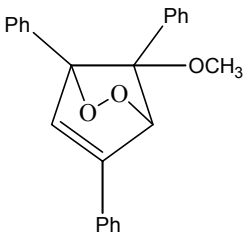
1 11 12

بالاخره فتواکسیداسیون حساس شده سیکلوپنتادین‌های متعددی، اندوپراکسیدهایی از نوع ۱۵ و۱۶ تولید کرده‌اند [۱۸] و [۱۹]، ولی فتواکسیداسیون حساس شده دین ۱۲و همچنین دین ۱۴ در مجاورت نور لامپ و نور خورشید به منظور تهیه فتوکسیدهای ۱۵ و۱۶ مخلوطهای متبلور نشده‌ای تولید کرد که موفق به جداسازی آن‌ها نشدیم.

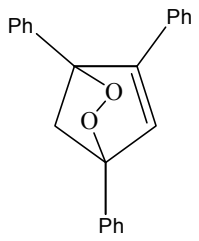
دین۱۴ از اثر برومید فنیل منیزیم بر کتون۱۳ تهیه شد. الکل واسط ۱۷، مانند الکل ۱۱ با حذف یک مولکول آب در محیط واکنش به دین ۱۴ تبدیل می‌شود. سرعت تشکیل این دین بیشتر از دین ۱۲ است.



13 17 14



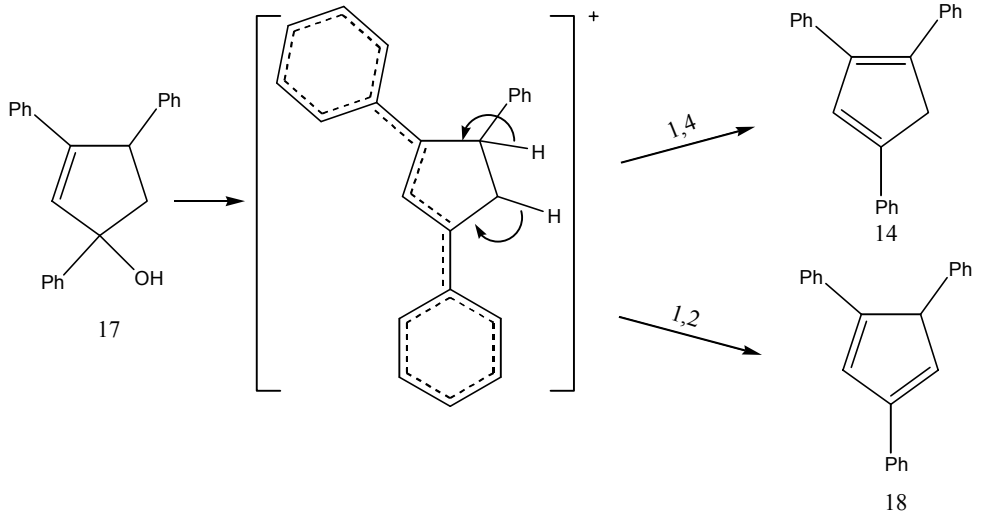
15



16

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

آب‌گیری از الکل۱۱ فقط می‌تواند دین ۱۲ را تولید کند ولی برای واکنش آب‌گیری از الکل ۱۷ همان‌طور که در زیر نشان داده شده است امکان حذف۱، ۲ که دین ۱۸ و حذف۱، ٤ که دین ۱۴ را تولید می‌کند وجود دارد ولی فقط دین۱۴ که به واسطه رزونانس بیشتر و استخلاف زیادتر از دین۱۷ پایدارتر است تشکیل می‌شود. حضور گروه متیلن درطیف^{1}HNMR محصول واکنش، ساختمان ۱۴ را تأیید می‌کند و به علاوه این هیدروکربن شناخته شده است [۱۸] و نقطه ذوب مخلوط این جسم با هیدروکربن شناخته شده نزولی نشان نمی‌دهد.



منابع

1. C.A. 48:P10990d: Sankichi, Takei et al. Japan 4949(5)3 (1954).
2. C.A. 121: P108364C: Tanaka, Kyoshi, Sutani, Mineichi; Komatsu, Miwako; Tsuchide, Keiichi; Saito, Akito; Hayashi, Kazuya; Kanna, Hiroshi; Goto, Aya; Minami, Shinzaburo; Watanabe, Yasuo. Jpn.kokai Tokkyo Koho Jpo 641149 (1994).
3. Akella, Lakshmi B; Vince, Robert, Tetrahedron, 521(25) (1996) 8407.
4. Borcherding, David R; Butler, Brent T; Linnik, Matthew D; Mehdi, Shujaath; Dudley, Mark W; Edwards, Carl K; Nucleosides Nucleotides, 15(5) (1996) 967.
5. Takahashi, Takashi; Tanaka, Hiroshi; Yamada, Haruo; Matsumoto, Takuyuki; Sugiura, Yukio, Angew. Chem, Int. Ed. Engl, 35(16) (1996) 1835.
6. Seley, Katherine L; Schneller, Stewart W; Rattendi, Donna; Bacchi, Cyrus J.J.Med. Chem., 40(4) (1997) 622.
7. Date, Takashi; Oota, kumiko; Yoshioka, Hidetoshi; Murakami, Kunimutsu Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 06, 145, 172 (1994).

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

8. Shiosaki, Massao; Kobayashi, Keiko; Myazaki, Hideki, Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 05, 271, 174 (1993).
9. G.Rio and J.Mion-Coatleven, Bull. Soc. Chim, (1966) 3774.
10. Bladon, S. Mcvey and P. L. Pauson. J. Chem. Soc (c), (1966) 306.
11. Sander, Birgit; Andresen, Sven; Reichow, Stefan; Dubois, Katia; Agosta, William C; Magaretha, Paul. Helv. Chim. Acta, (5) (1996) 1428.
12. Taniguchi, Kiyosh; Miyao, Yasuhiro; Yamano, Katsuhiro; Yamamoto, Tokao; Terai, Takao; Kusunoki, Takahiro; Tsubaki, Kazunori; Shiokawa, Youichi. Chem.. Pharm. Bull, 44(6) (1996) 1188.
13. Taniguchi, Kiyoshi; Tsubaki, Kazunori; Take, Kazuhiko; Okumura, Kazuo; Terai, Takao; Shiokawa, Youichi. Chem.. Pharm. Bull, 42(4) (1994) 896.
14. H.Burton and C.W.Spanagel. J.Amer. Chem. Soc. 54(1932) 4338.
15. G, Rio; M, Charifi, Bull. Soc. Chim, 10 (1970) 3593.
16. E. J. Corey and H. Uda, J. Amer. Chem.. Soc, 85 (1963) 1788.
17. G.Rio and M.Charifi, Bull. Soc. Chim, 10(1970) 3585.
18. Ch. Du Fraisse, G. Rio, C. R. Acad. Sci; 246(1958), 1640
19. J. J. Basselier et J. P. Lieroux, C. R. Acad, Sci; 268(1958), 970
20. F.R. Newmann, Liebigs. Ann. 302 (1898) 236.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]