تهیه مشتقهای هتروسیکلیك

رحیم تدینی

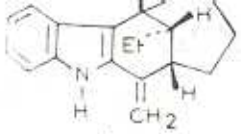
گروه شیمی دانشگاه تربیت معلم

بسیاری از الکالوئیدها مانند اولئین ۱ (Uleïne) ، ایبوگامین ۲ (Ibogamine) بلندین ۳ (bellendine) که خاصیت‌داروئی دارند شامل مولکولهائی می‌باشندکه درساختمان آنها سیستمهای بی‌سیکلیك ، تری سیکلیك وجود داردکه یکی از اتمهای تشکیل دهندهٔ سیستم‌های بالا اتم ازت می‌باشد . تهیه این مواد به روش‌های شیمیائی مورد توجه بسیاری از آزمایشگاه‌ها است وروزبروزگسترش زیادتری پیدامی‌کند.

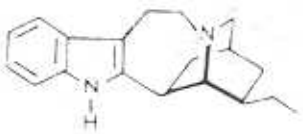
چندین‌روش‌برای تهیه‌ترکیبات‌بالاوجود داردکه‌یکی‌ازآنها واکنش‌افزونی درون اجزائی (Intramolecular)، N کلرو‌امین $>N-cl$ بر بند دوگانه میباشدکه درسالهای اخیر مورد توجه بیشتری قرارگرفته‌است . با استفاده از این واکنش‌ها نتوانسته‌اند به‌آسانی تمام قسمت‌های مولکول الکالوئیدرا تهیه‌کنندولی تهیه اسکلت‌های ساده‌تری ازالکالوئیدهاکه‌شامل اتم ازت میباشد امکان پذیرگردیده است.

برخی از این اسکلت‌هاکـه شامل آزا بی‌سیکلیك وآزاتری سیکلیك میباشد خودشان خاصیت بیولوژیکی دارند ولی‌سعی شده است‌که بااستفاده ازمولکول‌های‌ساخته شده موردبحث مولکول‌کامل الکالوئیدها را تهیه نمایند.

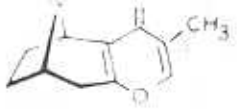
[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-30]



1



2



3

کنش‌های N کلروامین

قبل‌از اینکه بروشهای تهیه مولکولهای بالا بپردازیم لازم است‌که اشاره‌ای به‌نوع کنش‌های N کلروامین‌های اشباع وغیر اشباع بنمائیم . N کلروامین‌ها می‌توانند در شرایط سب آزمایشگاهی بر بندکربن ـ کربن سیرنشده به‌ویژه بر بند دوگانهٔ افزوده شوند،همچنین توانند بامولکولهای سیرشده واکنشهای استخلافی ویژه‌ای‌که به‌واکنش Hofmann-) Loeffler – Freyta (۱) معروف می‌باشند بدهند. اگرواکنش اخیرروی زنجیرشامل N روامین انجام شود معمولا استخلاف ازت باهیدرژن‌کربن δ صورت می‌گیرد . به‌طورکلی N روامین‌ها درشرایط‌گوناگون آزمایشگاهی‌درواکنش‌ها می‌توانند برخی ازیونهاورادیکال‌های اد واسط را ایجادکنندکه متداولترین آنها عبارتند از :

یون نیترنیم $\overset{+}{N}$-

رادیکالهای امینه : خنثی $\dot{N}$-، کمپلکس M.... $\overset{\cdot}{N}$-

پروتونه (امینیوم) $\overset{+\cdot}{N}$-H

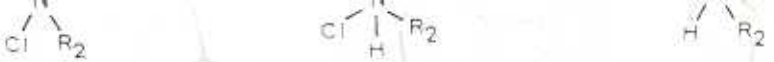
یون‌کلرونیم $\overset{+}{Cl}$

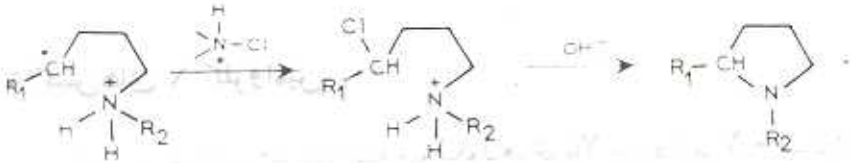
براین واکنش‌های N کلروامین متنوع می باشند ومقاله‌های زیادی دراین موردانتشاریافته ازبین آنها میتوان مقاله‌های Kovacic (۲) ،Gassman (۳) را ذکرکرد.

کنش‌های رادیکالی ـ واکنش H. L. F (Hofmann، Loeffler، Freytag)

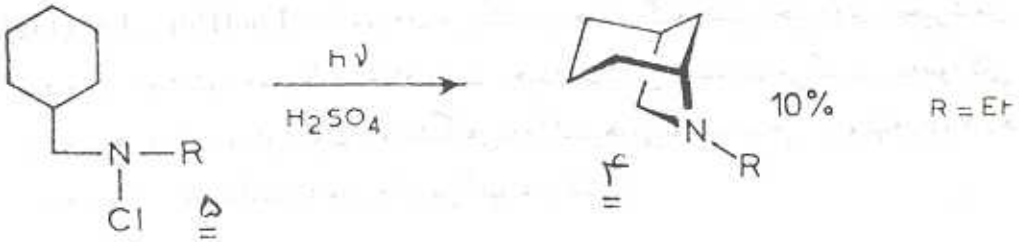
قدیمی‌ترین و شاید معروف‌ترین واکنش‌های N کلروامین‌هاکه برای سنتز ترکیبات وسیکلیك ازته مورداستفاده قرارگرفته واکنش رادیکالی‌ازنوع واکنش H. L. F می‌باشد مکانیسم آن چنین است .

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-30]



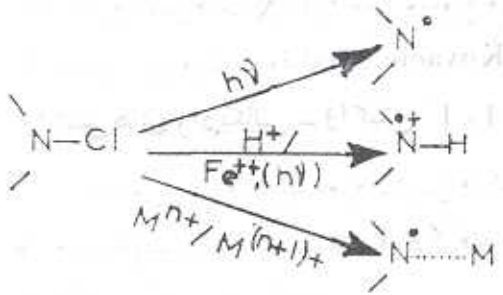


بااستفاده ازاین واکنش تعداد زیادی از ترکیبات هتروسیکلیك ازته تهیه شده است ، بعنوان مثال می‌توان ۲ اتیل ۲ آزابی، سیکلو [۳ و ۲ و۱] اکتان۳ (۴) را نام بردکه دراثر تابش اشعه ماوراء بنفش ازکلرو امین ۵ در حضور اسید سولفوریك تهیه‌گردیده‌است.



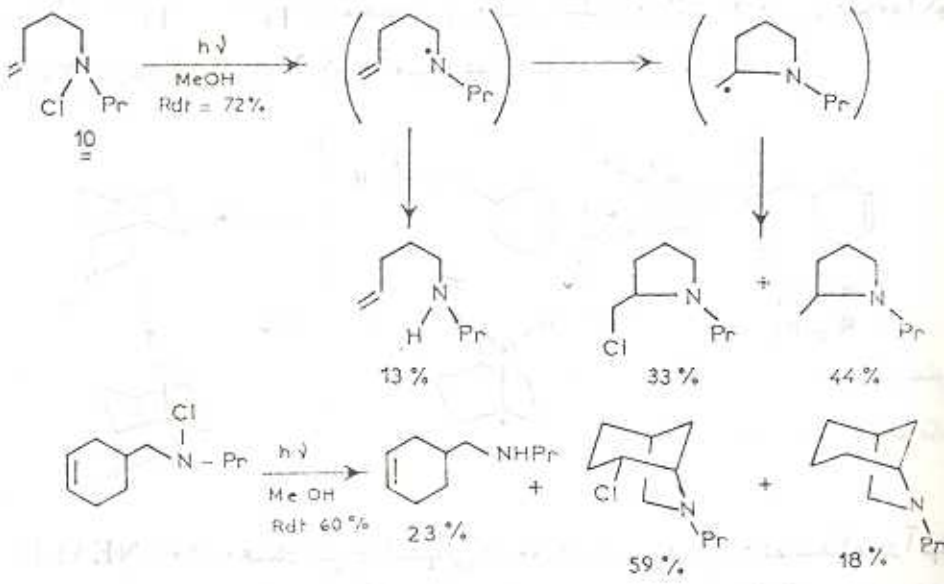
فعالیت رادیکال‌های آزاد واسط امینه ،کـه درواکنش های N کلروامین بربند دوگانه تشکیل‌می‌شوند، بوسیله‌بسیاری‌ازپژوهشگران شیمی‌بویژه بوسیله Minisci،(۵) Neale(۶) Surzur(۷) ، وهمکارانشان بررسی شده است.

دراین واکنش‌ها با درنظرگرفتن شرایط آزمایشگاهی وجود سه‌نوع‌رادیکال‌آزادواسط پیشنهاد شده است‌که عبارتند از $\dot{N}^{\circ}$ < رادیکال امینو ، $\overset{\circ}{N}\overset{+}{-}H$ > رادیکال امینه پروتونه شده یا امینیوم Aminium وکمپلکس رادیکال امینه بایك فلز $\dot{N}:\cdots M$ > (M شامل فلزاتی مانند آهن‌ونیکل وغیره می‌باشد).



[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-30]

وجود رادیکال‌های امینه یا آمینودرواکنش افزونی N کلروامین، روی بنددوگانه‌کربن
ین در محیط غیرپروتونی پیشنهاد شده است. این نوع واکنش در حالتی‌که بند دوگانه‌و N
روامین‌دریك‌مولکول درموقعیت‌های‌مناسب (N نسبت‌به‌بنددرگانه‌درموقعیت δ) قرارگرفته
ندانجام‌پذیراست. اما دراین‌شرایط N کلروامین یك مولکول بربند دوگانه مولکول دیگر
وده نمیگردد. مثال زیر یك نمونه از این واکنش‌ها می‌باشد که به وسیله Surzur (۷) و
کارانش انجام شده‌است. این واکنش تشکیل رادیکال آمینورا درحالت واسط به‌ثبوت می‌رساند.



تشکیل‌کمپلکس رادیکال آمینه درحالت واسط، درجریان واکنش های N کلروامین،
حضور یك نمك احیاکننده (و در مجاورت مقدار جزئی ازکاتالیزور نمك اکسیدکننده) ،
سیله Minisci وهمکارانش تصورگردیده است بدین معنی‌که درکمپلکس فوق رادیکال آمینه
صورت‌کمپلکس شده، با یون فلز، بربند دوگانه افزوده می‌شود.

$$R_2N-Cl + Cu^{\oplus} \longrightarrow R_2N\cdot + (CuCl)^{\oplus}$$

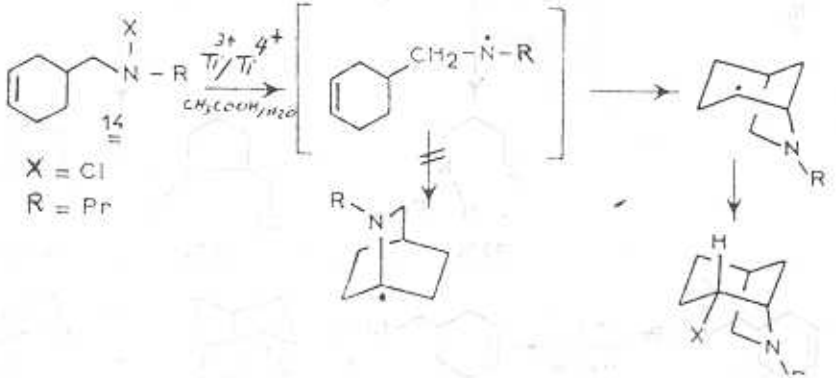
$$R_2N\cdot + \rangle C = C\langle \longrightarrow R_2N-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}\cdot$$

$$R_2N-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}\cdot + (CuCl)^{\oplus} \longrightarrow R_2N-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-Cl + Cu^{\oplus}$$

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-30]

متانول	Cu^{++}	Cu^{+}
متانول	Fe^{+++}	Fe^{++}

واکنش بالا درشرایط ذکرشده؛ بین دو مولکول که یکی شامل N-کلروآمین ودیگری دارای بند دوگانه می‌باشد (Intermolecular)، در درجه حرارت‌صفر با بهره‌کافی انجام شده‌است، ولی درحالتی‌که بند دوگانه و N کلروآمین دریك مولکول باشند (Intramolecular) واکنش بهره خوبی ندارد. باید دانست‌که SURZUR (۹) وهمکارانش توانسته‌اند با استفاده از محلول Ti^{++++}/Ti^{+++} در مخلوط‌آب واسید استیك واکنش افزونی درون مولکولی را با بهره ۷۷ درصد (نسبت به N کلروآمین) عملی سازند.



NEALE (۱۰) وهمکارانش واکنشهائی را مورد بررسی قرار داده‌اندکه درآنها N کلروامین درمحلول اسیدسولفوریك ۴M دراسید استیك، درحضور یون Fe^{++} وبکمك‌تابش ماوراء بنفش(برای تحریك) بربند سیر نشده الکن‌ها والکین‌ها افزوده میشود.

دراین واکنش‌ها طبق مکانیسم زیر رادیکال امینه پروتون دار بعنوان جسم واسط تشکیل می‌شود و بربند سیر نشده افزوده می‌گردد.

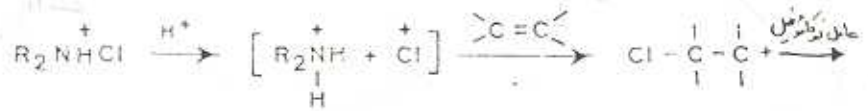
$$R_2\overset{\oplus}{N}H - Cl + Fe^{++} \longrightarrow R_2\overset{\oplus}{N}H\cdot + Fe^{+++} + Cl^{\ominus}$$

$$R_2\overset{\oplus}{N}H\cdot + \rangle C = C\langle \longrightarrow R_2\overset{\oplus}{N}H - \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot$$

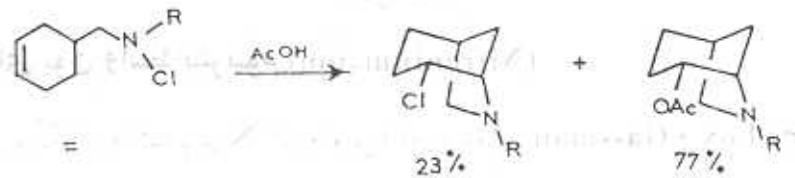
$$R_2\overset{\oplus}{N}H - \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot + R_2\overset{\oplus}{N}HCl \longrightarrow R_2\overset{\oplus}{N}H - \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - Cl + R_2\overset{\oplus}{N}H\cdot$$

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-30]

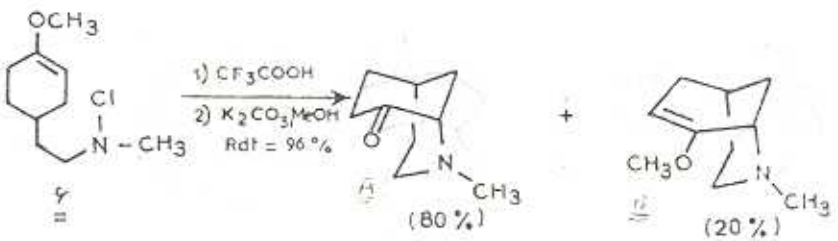
ینه پروتونه شده درحالت واسط با تشکیل یون Cl رقابت می کند به نظر او تشکیل یون C و افزوده شدن آن بر بند دوگانه در الکن های دو استخلافی بر واکنش افزونی رادیکالی غلبه می کند.



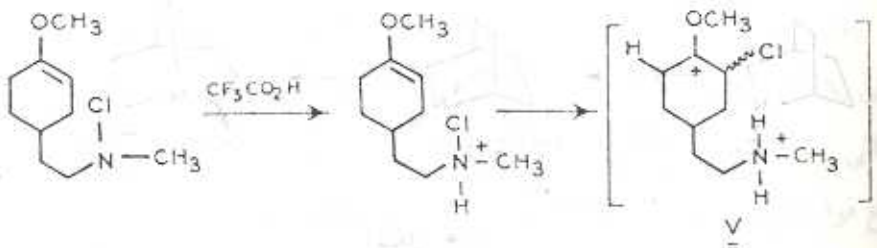
Surzur (۷)، (۱۱) وهمکارانش نیز درجریان واکنش های افزونی N کلروامین بر بند گانه دو استخلافی، درحضوراسید ، محصولی بدست آوردند که مکانیسم کلره شدن الکتروفیلی ، دوگانه را تأیید می کند .



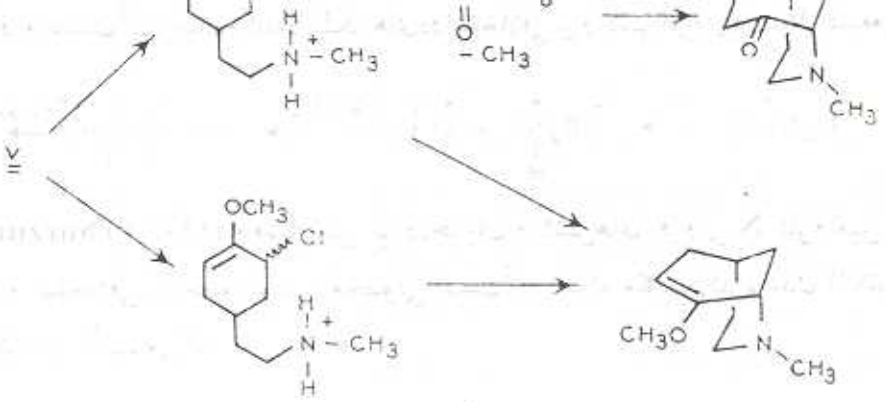
که با نتایج حاصل از کارهای ما(۱۲) دربارهٔ واکنش های افزونی درون اجزائی N کلروامین بند دوگانه اتر ـ انول در N کلروامین ۶ دراسیدتری فلؤرو استیک (مکانیسم الکتروفیلی کلره ن بند دوگانه) تطبیق می کند .



مکانیسم واکنش :



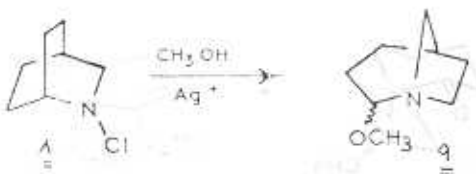
[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-30]



(شکل ۱۳)

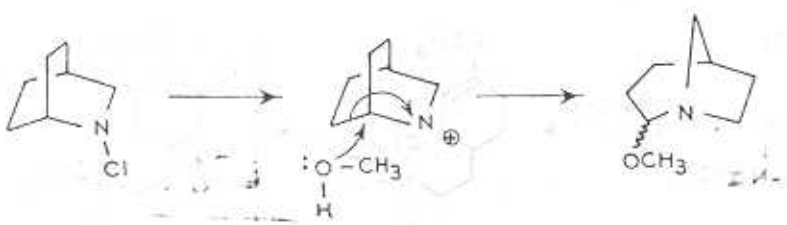
واکنش‌های یون واسط نیترنیوم (Nitrenium-ion)

نوع دیگر از واکنشهای N کلروامین (که به عقیده Gassman و Fox (۱۳) . (۱۳) با دخالت یون نیترنیوم واسط انجام پذیر می‌باشد) نوآرائی (Rearrangement) از نوع Wagner Meerwein میباشدکه درجریان سولولیز(Solvolyse)برخی از N کلروامین ـهای بی‌سیکلیك درحضور نمك نقره‌مشاهده شده است. درزیر نمونه‌ای از تبدیل N کلروامین ۸ به جسم ۹ دیده می‌شود :



(شکل ۱۳)

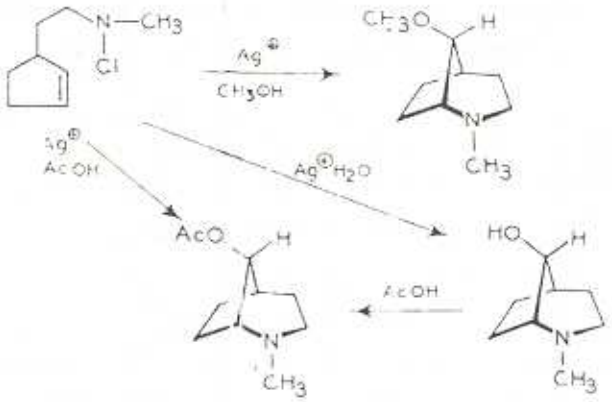
گاسمن وفوکس مکانیسم عمل بالا را به صورت زیر پیشنهاد کرده‌اند.



(شکل ۱۴)

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-30]

رفته‌اند ، بعنوان مثال :



(شکل ۱۵)

بایدگفت‌که واکنش افزونی N کلروامین درشرایط فوق‌الذکر کاملا ازنوع واکنش ویژه ئی (Stereospecific) میباشد ودرنتیجه محصول آن بایك افزونی ترانس مطابقت می‌کند بت به اتم ازت)

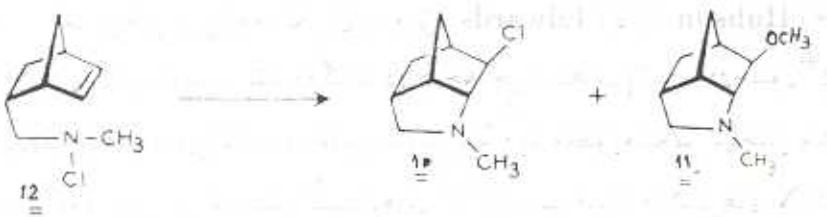
(شکل ۱۶)

اما برخی از پژوهشگران به ویژه Edwards (۱۵) ,Hobson (۱۶) برای واکنش‌ـ ونی N کلروامین بر بند دوگانه، در درجه حرارت‌های پائین ودرحضور Ag^+ ، یك مکانیسم یکالی پیشنهاد می‌کنند. درتعقیب نتایج بالا وبه منظورمشخص ساختن مکانیسم واکنش‌هائی وع فوق ونیز برای سنتز سیستم‌های آزاتری سیکلیك واکنش‌های N کلروامین ۱۲ رادر

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-30]

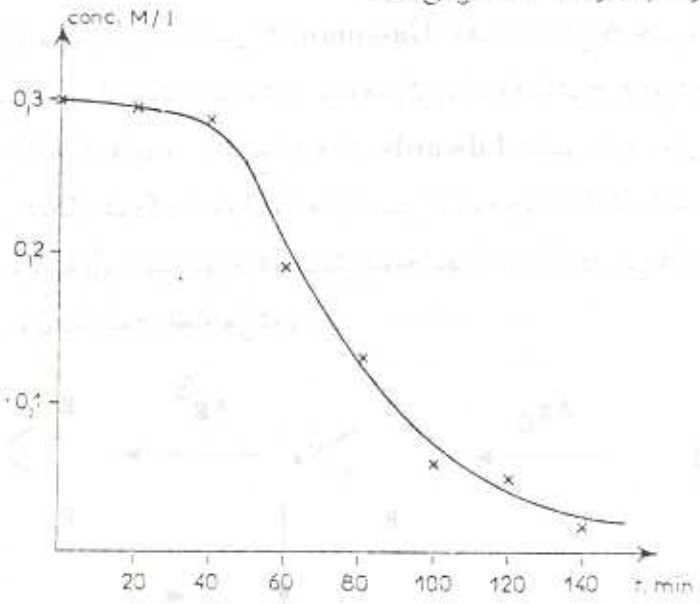
زیر می‌باشد :

Solvant	Catalyseur	Température	Durée de réaction	Proportions relatives des produits obtenus				Rdt
				10	11	12	non identifié	
CH_3OH		60-70°	16 h.	5%	74%	18%	3%	60%
"	Ag_2O/N_2	"	2,5/3h.	41%	59%			85/30%
"	trace Ag_2O/N_2	"	"	50%	45-42%		5-8%	85/90%
"	Ag_2O/N_2	"	10 h.	Trace	97%		3%	80/86%
"	Ag/N_2	"	2/2,5h.	27%	68%		5%	90%
"	Péroxyde N_2	"	3 h.	46-47%	49-50%		5%	84%
"	$AgNO_3$	"	3 h.	10%	80%		10%	34%
"	$AgNO_3/N_2$	"	3/3,5h.	Trace	95%		5%	65%
$CHCl_3$	Ag_2O/N_2	40-50°	4 h.	100%				75%
		Reflux	72 h.	60%		20%	15%	35%
CH_3COOH H_2O	Ti^{3+}			90%		10%		60%



[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-30]

راندمان آن ۶۰ درصد بوده است، درصورتی‌که واکنش بالا در حضور اکسید نقره (ودر زیر تمسفر ازت) در۳ ساعت کامل می‌شود وبهره واکنش به۹۰ درصد می‌رسد . واکنش سولولیز N روامین۱۲ درمتانول و در حضور کاتالیزور نقره و پراکسید که هردو واکنش با مکانیسم ادیکالی توجیه می‌شوند درحدود۳ ساعت کامل می‌گردد و بهره حلال کافت (سولولیز) بالا با ثرات نقره در غیاب ازت ۳۳ درصد و در حضور ازت بهره واکنش به ۶۳ درصد رایش می‌یابد باید دانست که واکنش سولولیز N کاروامین ۱۲ در متانول در حضور تالیزور Hydrazyl - N ،N – diphenyl–picryl(که معمولا از واکنشهای رادیکالی لوگیری می‌کند) مخلوط رنگی می‌دهد، که شامل موادی با ساختمان غیرمشخص می‌باشد . سوی دیگر پیشرفت واکنش N کاروامین ذکر شده در متانول ودرحضور Ag_2O از زمان روع تاکامل شدن به وسیله طیف NMR ویدومتری مورد بررسی قرارگرفته و نمودار زیر ست‌آمده است‌که درآن یکی ازمحورها غلظت N کاروامین موجود درنمونه ومحوردیگر ت‌زمان مربوط به‌نمونه‌را مشخص می‌سازد.

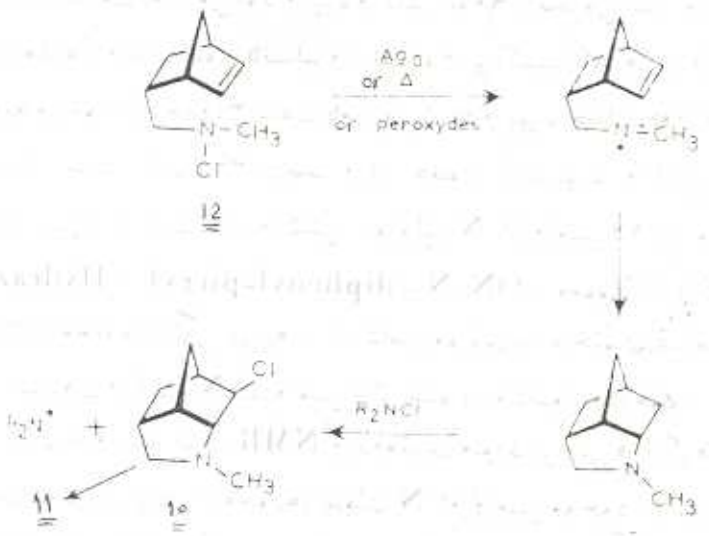


نمودار بالا نشان می‌دهدکه سرعت‌واکنش ابتداخیلی‌کند است (Induction period) سپس سرعت بیشتری پیدا می‌کند، این پدیده مشخص‌کننده یک‌واکنش رادیکالی‌است.

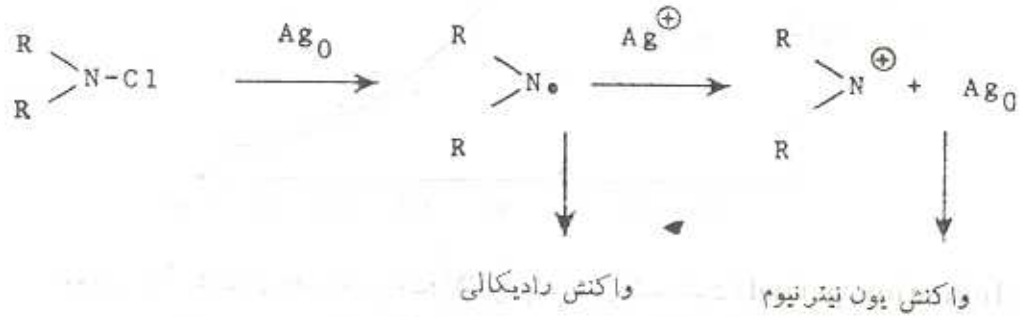
نموداروجدول بالا نظریهٔ Hobson ، Edwards وهمکارانش‌را درمورد رادیکالی‌بودن انیسم واکنش افزونی درون اجزائی N کاروامین بربند دوگانه درحضور Ag تأیید می‌کند

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-30]

می‌تواند رادیکالی باشد.



اما این نوع مکانیسم با نتایجی که Gassman وهمکارانش در جریان سولولیز N کلروامین‌های سیرشده، که درشرایط مشابه مشاهده‌کرده‌اند وقبلاشرح داده شد، مغایرت‌دارد. دراین مورد نیز نتایج کارهای ما بانتایج کارهای Edwards تطبیق دارد یعنی اگر رادیکال امینو درمحیطی تشکیل شودکه درمولکول‌ها بند سیرنشده وجود نداشته باشد، رادیکال‌امینو واسط می‌تواند بوسیله Ag^{+} اکسیدشودوبه‌یون‌نیترنیوم‌واسط تبدیل‌گردد.پس‌به‌این ترتیب‌واکنش مزبور بادخالت یون‌نیترنیوم انجام می‌شود.



نتیجه :

دراین پژوهش فعالیت N کلروامین‌ها نسبت به بند دوگانه‌کربن - کربن و بند دوگانه اترانول مورد بررسی قرارگرفته و دو قسمت قابل توجه درآن می‌باشد :

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-30]

ش مناسب برای تهیه سیستم‌های ازابی سیکلیك وتری سیکلیك می‌باشندکه این‌ها می‌توانند
ده اولیه خوبی برای تهیه الکالوئیدها(که دارای خاصیت بیولوژیکی هستند) باشند. به‌علاوه
ان‌داده شدکه‌واکنش‌های افزونی N کلروامین‌ها بر بندد‌وگانه کربن‌ـکربن درحضورکاتالیزور
سید نقره روش بسیارمناسبی برای تهیه امین‌های چند حلقه‌ای است .

۲ـ ازنظر مکانیسم: واکنش‌های افزونی N کلروامین بر بند دوگانه در شرایط مختلف
رمایشگاهی و با درنظرگرفتن ساختمان N کلروامین می‌توانند دارای مکانیسم‌های متفاوت
شند، به طوری‌که افزایش N کلروامین بر بند دوگانه اترانول درمحیط اسیدی با دخالت‌یون
cl انجام می‌شود برعکس درحضورکاتالیزور نقره فلزی ، اکسید نقره به احتمال زیاد Ag^+
انیسم رادیکالی دارد و همچنین در حضور کاتالیزور Ag^+ دربرخی از شرایط می‌تواند با
الت یون نیترنیوم واسط انجام‌گیرد .

روش تجربی

طیف IR مولکولهای مورد بحث درکارما بوسیله دستگاه پرکن‌المرمدل ۲۵۷ بصورت
حلول در تتراکلرورکربن‌یا کلروفرم با یك سل نمك‌طعام (به ضخامت ۰/۱mm) و طیف‌های
nm به‌سیله دستگاه واریان ۶۰A و واریان ۱۰۰WG وکامکا ۲۵۰MHZ گرفته شده است
ر طیف آخری علامت‌های s و d و t و q و m بترتیب علامت‌های طیفی یگانه ، دوتائی ،
تائی و چهارتائی و پهن را نشان می‌دهند) و طیف جرمی بوسیله دستگاه واریان
MAT – CH – (۷۰ev) تهیه شده است . کروماتوگرافی در فازگازی بوسیله دستگاه
AEROGRAP ۹۲۰ و ۹۰P۴ انجام شده است.

نقطه ذوب مواد بوسیله دستگاه KOFFLER (Fk) و یا بکمك یك میکرسکپ
REICHER (Fr) با پلاتین‌گرم‌کننده تعیین‌گردیده است.

تهیه N کلروامین۶

در یك بالن ۵۰ میلی‌لیتری‌که بوسیله‌کاغذ آلومینیوم پوشیده شده‌است محلولی از یك
م (۵/۸میلی مول) امین مربوطه در ۴ میلی‌لیتر کلرور متیلن و ۱۲ میلی‌لیتر هیپوکلریت
یم (۱M) وارد می‌کنند مخلوط یك ساعت‌ونیم‌در درجه حرارت معمولی بهم زده می‌شود فاز
ی‌را از آب جداکرده بقیه ماده‌آلی را ازآب بوسیله‌کلرور متیلن جدا و فازهای‌آلی را پس
شستشو باآب روی سولفات‌منیزیم خشك می‌کنند. سپس محلول را صاف وکلرورمتیلن‌آن‌را

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-30]

IR (CCl_4) : 1665 (C=C) ; 1210 ($O-CH_3$) cm^{-1}

RMN (CCl_4) : ‘ ppm : 1,20 - 2,30 (m,9H) ; 2,9 (s + m, 5H) ; 3,4 (s,3H) ; 4,5 (m,1H).

حلال کافت N کلروامین ٦ دراسید تری فلؤرواستیک

دریك بالن ۱۰۰ میلی لیتری ۱۵ میلی لیتر اسیدتری فلؤر واستیك خالص وارد می کنند و تا صفر درجه سرد می نمایند سپس قطره قطره به آن ۱/۱ گرم کلروامین ۶ می افزایند پس از ۰/۵ ساعت اسید رادرفشارکم تقطیر می کنند . جسم باقیمانده را در ۱۰ میلی لیتر متانول حل کرده و باکربنات پتاسیم قلیائی می کنند (PH = ۱۰) مخلوط را یك ساعت و نیم تاجوش متانول حرارت می دهند پس ازسرد شدن متانول را تبخیر کرده جسم باقیمانده را درمقدارکمی آب حل می نمایند محصول را بوسیله کلروفرم از محلول آبی جدا نموده روی سولفات منیزیم خشك می کنند پس ازحذف حلال درفشارکم ۸۰۰ میلی گرم مایع زرد رنگ بدست می آید که شامل ۸۰ درصد ستون A و ۲۰ درصد اترانول B می باشد . (۹۶% بهره)

مشخصات فیزیکی جسم A

M^+ = 133 ($C_9H_{15}NO$) pic de base m/e = 96

IR (CCl_4) : 1707 cm^{-1} (C=O)

RMN (CCl_4) : ‘ ppm 1,5-3,0 (m,12H) avec un singulet élargi à 1,95 ; 2,18 (s,3H).

— picrate : point de fusion F_R 212°C-214°C (litt. 218-219°C

مشخصات فیزیکی جسم B

M^+ = 167 ($C_{10}H_{17}NO$) pic de base m/e = 110

IR (CCl_4) : 1660 (C=C); 1210 ($O-CH_3$) cm^{-1}

RMN (CCl_4) : ‘ ppm : 1,10-2,64 (m,9H) ; 2,11 (s,3H) ; 2,95 (t large,1H) ; 3,43 (s,3H) ; 4,70 (t large,1H).

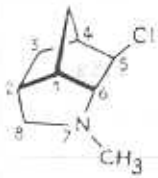
[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-30]

دریك بالن ۲۵۰ میلی لیتری محلول ۲/۳ گرم N کلروامین ۱۲ را در ۱۵۰ میلی لیتر متانول می نمایند. محلول را مدت ۱۶ ساعت می جوشانند (آزمایش یدو متری نشان می دهد که در مدت تمامی N کلروامین مصرف شده است). متانول رادرفشارکم تبخیر کرده وجسم باقیمانده رمحلول سود (۱۵ درصد) حل می کنند محصول را با اتراز آب جدا وپس ازخشك کردن در کم تبخیر می نمایند. ۳گرم محصول بدست می آید کـه مخلوطی از سه ترکیب می باشد : ۱۸ درصد)، ۱۰ (۵ درصد)و۱۱ (۷۴ درصد). (بهره عمل ۶۰ درصد)

مشخصات فیزیکی ۱۰

M^+ = 171 et 173, ($C_9H_{14}NCl$), pic de base m/e 94

$IR_{(CHCl_3)}$: 2950 cm^{-1} ν max (C-H)

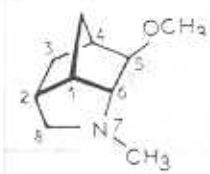


طیف nmr درصفحه ۳۸
مشخصات فیزیکی ۱۱

M^+ = 167 ($C_{10}H_{12}NO$) pic de base m/e 152

$IR_{(CHCl_3)}$: 1090 cm^{-1} ν(C-O)

$RMN_{(CDCl_3)}$: δppm = 0,86 (d de t,1H), H_3 endo J=12Hz et 2Hz
1,35 (d de m,1H), J=10Hz ;
1,5-1,98 (m,2H) ;
2,24 (m,2H) ;
2,53 (s,3H), N-CH_3 ;
2,13-2,4 (m,1H) ;
2,53 (d,1H), H_{8b} ; $J_{H_{8b},H_{8a}}$ = 10Hz ;
2,87 (m,2H) avec un quadruplet (H_{8a}) et un doublet (H_6) ;
3,18 (s large,1H), H_5 ;
3,32 (s,3H), O-CH_3.



[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-30]

3,22	1 H	Doublet	H_6
2,92	1 H	Quadruplet	H_{8a}
2,65	1 H	Triplet élargi	H_1
2,58	1 H	Doublet	H_{8b}
2,52	3 H	Singulet	$-CH_3$
2,30	2 H	Multiplet	H_2+H_4
1,98	2 H	Multiplet	$H_{9a}+H_{3exo}$
1,47	1 H	Doublet élargi	H_{9b}
1,06	1 H	Doublet (de triplets)	H_{3endo}

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-30]

۲گرم از N کلروامین ۱۲ را در۸۰ میلی لیتر متانول حل‌کـرده مخلوط را دربالن
ر به سردکننده وارد می‌کنند (درزیر آتمسفرازت) ۱ تا ۲گرم اکسید نقره به آن اضافـه
و مخلوط را بمدت ۳ ساعت می‌جوشانند . مخلوط را با فلوریزیل صاف‌کرده و فلوریزیل
متانول می‌شویند تا تمامی‌محصول درمتانول حل شود. متانول را درفشارکم تبخیرمی‌کنند
ترتیب ۱/۶گرم محصول بدست می‌آورندکه شامل جسم ۱۰ (۴۱ درصد) وجسم ۱۱ (۵۹
د) می‌باشد . (بهره عمل ۸۶ درصد)

باید دانست‌که اگر در آزمایش بالا حرارت دادن مخلوط را ۱۰ ساعت ادامه دهند فقط
۱۱ با بهره ۸۰ تا ۸۶ درصد بدست می‌آید .

ل کافت N کلروامین ۱۲ در کلروفرم‌درحضور اکسید نقره

دربالن‌سه دهانه مجهزبه سردکننده زیر آتمسفرازت مخلوطی از ۴گرم Nکلروامین
صورت محلول در ۷۰ میلی‌لیترکلروفرم و سه‌گرم اکسید نقره وارد نموده مدت ۵ ساعت تا
جوش‌کلروفرم حـرارت می‌دهند . مخلوط را روی فلورزیل صاف‌کـرده و فلورزیل را با
فرم می‌شویند تا تمامی محصول درکلروفرم حل‌گردد پس‌از تبخیرحلال‌درفشارکم۳گرم از
۱۰ بدست می‌آید (بهره‌عمل ۷۵ درصد)

ل کافت کلروامین ۱۲ در متانول درحضور نقره

۵۰ میلی‌گرم از N کلروامین ۱۲ رادر۲۰ میلی‌لیترمتانول حل می‌کنند ودرزیر آتمسفر
به‌آن ۲۰۰گرم پودر نقره‌می‌افزایندمخلوط را ۲ تا ۳ ساعت تا نقطه‌جوش حرارت می‌دهند
سرد شدن مخلوط به‌آن تا ۱۰ = PII کربنات‌پتاسیم می‌افزایند دوباره مخلوط رابمدت
بع ساعت تا حرارت جوش‌گرم می‌کنند . پس‌از سرد شدن مخلوط را صاف ومحصول زیر
را درفشارکم تبخیرمی‌کنندجسم باقیمانده‌را درمقدارکمی‌آب حل‌کرده ومحصول رابوسیله
آب جدا می‌کنند پس‌ازخشک‌کردن محلول اتری وحذف حلال درفشارکم ۴۴۰ میلی‌گرم
ول‌بدست می‌آیدکه شامل جسم ۱۰ (۲۷ درصد) و ۱۱(۶۸ درصد) وجسم ناشناخته(۵درصد)
ند (بهره عمل ۹۰-۸۹ درصد)

ل کافت N کلروامین ۱۲ درمتانول درحضور نیترات نقره

الف : ۸۰۰ میلی‌گرم از N کلروامین ۱۲ را در۱۵ میلی لیتر متانول حل می‌کنند وبه

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-30]

صافی را با محلول سود ۱۵درصد قلیائی نموده و موادآلی را باکلروفرم ازآب جدا می‌کنند فازآلی را پس‌از خشك‌کردن درفشارکم تبخیرمی‌کنند بدین‌ترتیب ۲۵۰ میلی‌گرم محصول بدست می‌آیدکه شامل‌جسم ۱۰ (۱۰ درصد) وجسم۱۱ (۸۰ درصد) وجسم‌ناشناخته (۱۰ درصد)میباشد (بهره عمل ۳۳ درصد)

ب : واکنش‌بالا درهمان‌شرایط اما درزیرآتمسفرازت انجام شده ومحصولی داده است‌که شامل جسم ۱۰ (۲ تا ۵ درصد) وجسم ۱۱ (۹۵ تا ۹۸ درصد) میباشد

(بهره عمل ۶۳ درصد)

حلال‌کافت N کلروامین ۱۲ درمتانول درحضور پراکسید بنزوئیل

محلول ۵۰۰ میلی‌گرم N کلروامین ۱۲ در۲۰ میلی لیتر متانول را در زیراتمسفر ازت قرار داده به‌آن ۱۰ تا ۲۰ میلی‌گرم پراکسید می‌افزایند مخلوط را درحال هم زدن ۳ تا ۳/۵ ساعت تا جوش حرارت میدهند پس‌از سردشدن مخلوط را صاف نموده ومحلول زیرصافی رادر فشارکم تبخیرمی‌کنندجسم باقیماندهرا درمقدارکمی‌ازآب حل‌کرده وبوسیله اترموادآلی را از آب جدا می‌کنند محلول اتری را پس‌ازخشك شدن تبخیرمی‌کنند بدین ترتیب ۴۲۰میلی‌گرم محصول بدست می‌آورندکه شامل‌مواد زیرمی‌باشد: جسم ۱۰ (۴۷ درصد) جسم۱۱ (۵۰ درصد) جسم ناشناخته (۳ درصد)

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-30]

۱- M.W Wolff - chem. Rev. 1963 63 55
۲- P. Kovacic , M.K. Lowery and K.W. Field chem. Revie
1970 70 639
۳- P.G. Gassman Acc. chem. Research 1970 3 26
۴- P.G. Gassman B.L. Fox J. org chem. 1967 32 3679
۵- F. Minisci , R. Galli chem Ind (Milan) 1963 45 1400
F. Minisci , R. Galli G. Pollina chem. ind. (Milan) 1965
47 736 .
۶- R.S. Neale N. Marcus J. org. chem. 1969 32 3273
۷- J.M. Surzur L. Stella and P. Tordo Tetrahedron Letters
1970 3107
J.M. Surzur L. Stella and R. Nouguier Tetrahedron
Letters 1971 903
۸- L. Stella These Marseille 1972 n° CNRS A.O. 6273
۹- J.M. Surzur L. Stella and Tordo Bul. soc. chim France
1970 111.
۱۰- R.S. Neale Synthesis 1971 1
۱۱- P. Tordo These Marseille 1971
۱۲- R. Tadayoni. A. Heumann , R. Furstoss andB. Waegell
Tetrahedron Letters 1973 30 2879
۱۳- P. G. Gassman B.L. Fox chem. comm. 1966 153
۱۴- P.G. Gassman B.L. Fox J. Amer. chem. Soc. 1967 89 3
۱۵- C.E. Edwards D. Vocelle and J.W. Apsimon Can J. of
Chem 1972 50 1167
۱۶- J.W. Bastable , J.D. Hobson and W.D. Riddell J. chem
Soc 1972 2205
۱۷- R. Tadayoni These Marseille
۱۸- R. Tadayoni J. Lacrampe A. Heumann R. Furstoss an
B. Waegell Tetrahedron letters 1975 10 735

[Downloaded from isharat.khu.ac.ir on 2026-10-30]