

اثر اسید کلروسولفونیک بر روی نیتریلهای عطری

سنتز S-Triazine و Dibenzamide های جدید

دکتر هما گل گلاب

استادیار شیمی آلی دانشکده داروسازی

ثابت شده است که بعضی از نیتریلهای عطری در صفر درجه حرارت بوسیله اسید کلروسولفونیک تری مریزه شده و تریازینهای قرینه که در حقیقت تری نیتریلهای مورد بحث میباشند بدست میآید.

Jones و Cook (۱) و (۳) با بکار بردن بنزونیتریل و متا و پارا کلرو بنزو نیتریل با بازدهی در

در حدود ۰.۴ درصد تریازینهای قرینه مربوطه به این نیتریلها را بدست آورده اند.

در فرانسهای مربوطه نشان داده شده که نیتریلهای استخلاف شده در ارتو بعلت ممانعت فضائی

غالباً تریازین تولید نکرده و در بعضی موارد مقادیر بسیار ناچیزی تریازین استخلاف شده در ارتو بدست میآید.

در همین زمینه بدست آمدن ۲، ۴، ۶- تریس- (متا- تری فلورو متیل فنیل) - S - تریازین را می بایست

ذکر کرد که توسط دکتر شرقی و دکتر لاله زاری (۲) بدست آمده که ضمن آن برای اولین بار بوجود آمدن بیس

(متا- تری فلورو متیل) دی بنزاماید در ضمن تری مریزاسیون نیتریلهای عطری در محیط واکنش آلی منیزی و

همچنین بوسیله اسید کلروسولفونیک ذکر شده است.

در کارهای انجام شده ضمن این برنامه تحقیقاتی واکنش روی تعداد زیادی نیتریلهای عطری انجام

شده و در برخی از آنها مطابق جدول دو دی بنزامایدهای مربوطه نیز بدست آمده است.

در مورد مشتقات ارتو انجام واکنش بوسیله ارتو فلورو بنزو نیتریل و ارتو تری فلورو متیل بنزو نیتریل

بلامانع است و تریازینهای مربوطه با بازده خوب تولید میشود در صورتیکه در سایر نیتریلهای استخلاف شده در

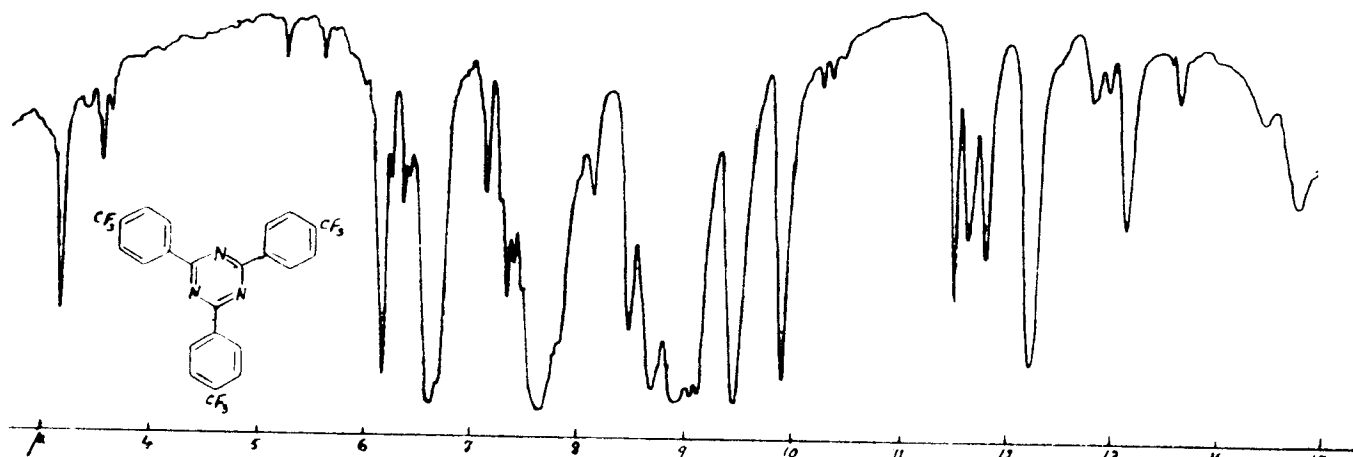
ارتو مانند ارتو کلرو و ارتو برومو و ارتواتیل و ارتو نیترو بنزو نیتریل بهیچوجه تریازین تولید نمیشود.

کلیه اجسام جدید سنتز شده بوسیله دستگاه اسپکترو گراف مادون قرمز مطالعه شده و مشخصات

اسپکتروسکپی آنها با تئوری مطابقت کامل دارد در تصویر طیف مادون قرمز سه نمونه از اجسام سنتز شده دیده

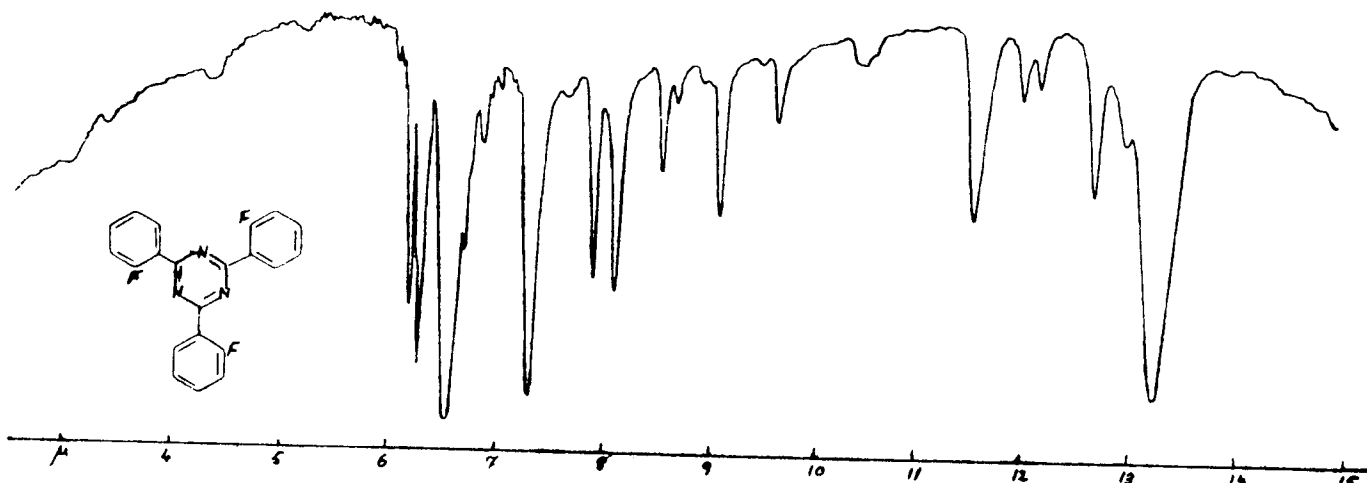
میشود و بطوریکه در طیف تریازینها مشاهده میشود باند جذبی عامل نیتریل که در ۰.۴ میکرون است در

تریمرهای مربوطه کاملاً از بین رفته و تریمر حاصل دارای ساختمان حلقوی تریازین قرینه میباشد.



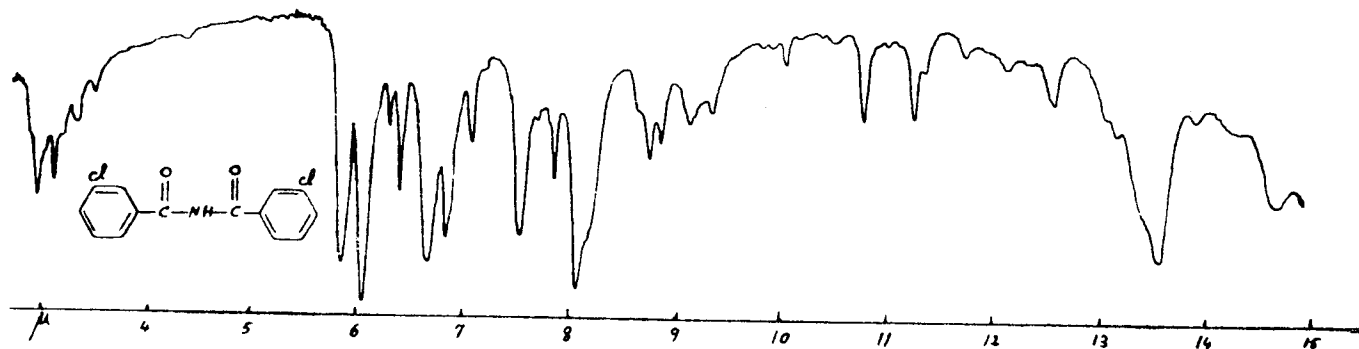
(ش ۱)

۲۰۴۹۶ — Tris — (p — Trifluoromethylphenyl) — S — Triazine



(ش ۲)

۲۰۴۹۶ — Tris — (o — Fluorophenyl) — S — Triazine



(ش ۳)

Bis — (m — Chlorophenyl) Dibenzamide

قسمت عملی

۱- سنتز نیتریلها که مواد اولیه مورد نیاز هستند متناسب با نوع نیتریل به دوراه انجام شده است:

الف - از راه واکنش Sandmeyer که نیتریل‌های تهیه شده به روش فوق عبارتند از :

پارا فلورو بنزونیتریل

ارتو فلورو بنزونیتریل

پاراتری فلورو متیل بنزونیتریل

ارتو تری فلورو متیل بنزونیتریل

متا کلرو بنزو نیتریل

ارتو کلرو بنزونیتریل

ارتواتیل بنزونیتریل

ارتونیترو بنزونیتریل

ب - از آب گرفتن آمید مربوطه بوسیله P_2O_5 نیتریل‌های تهیه شده به این روش عبارتند از :

پارا برومو بنزونیتریل

پارا کلرو بنزونیتریل

متا برومو بنزونیتریل

متا فلورو بنزونیتریل

پارا نیترو بنزونیتریل

۲- سنتز تریازین‌های جدید

طرز تهیه S-Triazine

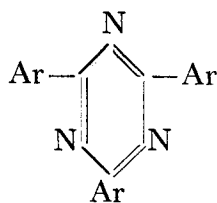
نیتریل a گرم

اسید کلروسولفونیک $a \times 2$ میلی لیتر

اسید کلروسولفونیک را در یخ سرد کرده سپس نیتریل را کم کم به آن اضافه کرده میگذاریم در یخچال بمدت ۲ تا ۴ ساعت بماند سپس روی یخ تجزیه کرده با آب رقیق و صاف میکنیم این تریازین ناخالص را در بزنج حل کرده و دوباره کریستالیزه میکنیم. مشخصات فیزیکی تریازینهای قرینه حاصل مطابق جدول یک است.

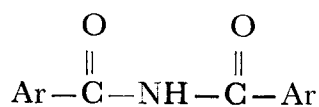
۳- سنتز دی بنز امایدهای قرینه جدید

در آب صاف شده حاصل از تهیه تریازین در اثر ماندن، سرد کردن و یا تبخیر کردن رسوب ایجاد میشود که دی بنز اماید است رسوب را صاف کرده و در متانول کریستالیزه میکنیم این بنز امایدها همگی اجسام جدید میباشدند مشخصات فیزیکی مشتقات دی بنز اماید بدست آمده در جدول دو مندرج است.



جدول یک

Ar	نقطه ذوب سانتیگراد	راندمان درصد	فرمول	ازت درصد	
				حساب شده	بدست آمده
o-FC ₇ H _ε	۱۷۸	۸۰	C _{۲۱} H _{۱۲} F _۳ N _۳	۱۱۵۰	۱۱۵۰
m-FC ₇ H _ε	۲۶۲.۵	۵۸.۷	C _{۲۱} H _{۱۲} F _۳ N _۳	۱۱۵۰	۱۱۲۲
p-FC ₇ H _ε	۲۸۹	۵۳.۵	C _{۲۱} H _{۱۲} F _۳ N _۳	۱۱۵۰	۱۱۲۱
m-ClC ₇ H _ε	۲۱۶	۴۴	C _{۲۱} H _{۱۲} Cl _۳ N _۳	۱۰۳۱.۹	۱۰۳۰
p-ClC ₇ H _ε	۳۴۰	۷۷.۵	C _{۲۱} H _{۱۲} Cl _۳ N _۳	۱۰۳۱.۹	۱۰۳۳
o-CF _۳ C ₇ H _ε	۳۲۴	۶۰	C _{۲۴} H _{۱۲} F _۳ N _۳	۱۰۳۵.۲	۱۰۳۰
p-CF _۳ C ₇ H _ε	۲۴۵	۱۴	C _{۲۴} H _{۱۲} F _۳ N _۳	۱۰۳۵.۲	۱۰۳۱
m-BrC ₇ H _ε	۱۹۰	۸۰	C _{۲۱} H _{۱۲} Br _۳ N _۳	۷۳۶.۹	۷۳۰
p-BrC ₇ H _ε	۳۳۵	۵۸.۵	C _{۲۱} H _{۱۲} Br _۳ N _۳	۷۳۶.۹	۷۵۲



جدول دو

Ar	نقطه ذوب سانتیگراد	راندمان درصد	فرمول	ازت درصد	
				حساب شده	بدست آمده
m-ClC ₇ H _ε	۱۲۸	مقدار کمی	C _{۱۴} H _۹ Cl _۲ NO _۲	۴۳۷.۶	۴۳۶
p-ClC ₇ H _ε	۱۷۰	۷.۴	C _{۱۴} H _۹ Cl _۲ NO _۲	۴۳۷.۶	۴۳۹
m-BrC ₇ H _ε	۱۰۸	۱.۳	C _{۱۴} H _۹ Br _۲ NO _۲	۳۳۶.۵	۳۳۲
p-BrC ₇ H _ε	۱۷۰	۱۸.۶	C _{۱۴} H _۹ Br _۲ NO _۲	۳۳۶.۵	۳۳۸

رفرانسها

- 1) A.H. Cook and D.G. Jones J. Chem. Soc. (1941) 278
- 2) N. Sharghi and I. Lalezari J. Chem. Eng. Data 10 196—9(1965)
- 3) A.H. Cook and D.G. Jones J. Chem. Soc. (1941) 280