

یدوژن، واکنشگری نوین برای اکسایش دیاستریوگزین بیس نفتول‌ها در شرایط ملایم

اعظم شیری

گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

احمد خرم‌آبادی‌زاد*⁺، وحید بیات

گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

چکیده: یدوژن واکنشگری ملایم با کارایی بالاست که بیشتر برای یددار کردن مولکول‌های زیستی استفاده شده است. ولی اکنون به عنوان واکنشگری نوین برای حلقوی شدن اکسایشی بیس نفتول‌ها به کتون‌های آبل مربوطه (اسپیرودی‌ان‌ها) معرفی می‌شود. گفتنی است که اکسایش بیس نفتول‌ها به تشکیل همزمان دو مرکز کایرال، و بنابراین، دو مجموعه دیاستریومر می‌انجامد. برخی از واکنشگرها، مخلوطی از هر دو مجموعه را ایجاد می‌کنند در حالی که برخی دیگر به صورت دیاستریوگزین به تشکیل یکی از آن دیاستریومرها می‌انجامند. آزمایش نشان داده است که با استفاده از یدوژن، تنها یکی از این دو مجموعه فرآورده به صورت گزینشی و با بازده بالا تهیه می‌شود. برتری این واکنشگر اکسیدکننده دیاستریوگزین این است که فرآورده جانبی واکنش را می‌توان جدا کرد و با واکنش کلردار کردن معمولی به وسیله تری کلروایزوسیانوریک اسید دوباره به یدوژن تبدیل کرد.

واژگان کلیدی: یدوژن، دیاستریوگزین، اکسایش گزینشی، اسپیرودی‌ان‌ها، بیس نفتول‌ها، کتون‌های آبل.

KEYWORDS: Iodogen, Diastereoselective, Selective oxidation, Spirodienones, Bisnaphthols, Abel ketones

مقدمه

که ازدحام فضایی فاکتور غالب باشد. در ایزومر ۳ گروه آریل در سمت مخالف گروه کربونیل قرار داشته بنابراین ازدحام فضایی کم‌تری دارد، در صورتی که در ایزومر ۴ گروه آریل و گروه کربونیل در یک سمت بوده در نتیجه ازدحام فضایی بیش‌تری دارد [۸].

واکنشگرهایی چون هیدروبرومیت پتاسیم [۸]، پرسولفات پتاسیم [۸]، تری کلروایزوسیانوریک اسید (TCCA) [۹]، کلرامین-T و N-کلروسو کسینیمید (NCS) [10] ترکیب ۳ را تولید می‌کنند؛ در حالی که

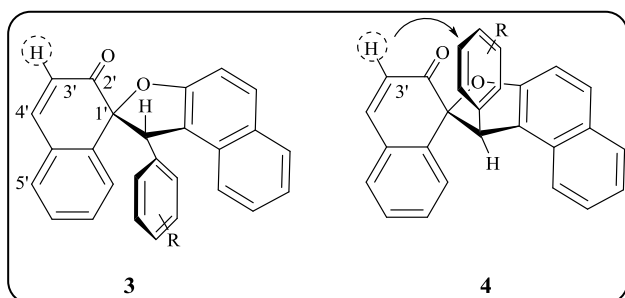
نخستین بار [۱] آبل در سال ۱۸۹۲ میلادی با اکسایش بیس نفتول‌ها ۱ در حضور واکنشگر برم در محیط بازی، اسپیرودی‌ان‌ها - مشهور به کتون‌های آبل ۲ را تهیه کرد (شکل ۱). از آن پس این ترکیب‌ها مورد توجه قرار گرفته و پژوهش‌های بسیاری بر روی آن‌ها انجام شد [۷-۲]. اکسایش بیس نفتول‌هایی که در قسمت پل متیلن دارای گروه آریل هستند، به ایجاد دو مرکز فضایی و در نتیجه تشکیل دو دیاستریومر ۳ و ۴ می‌انجامد (شکل ۲). به طور کلی، ایزومر فضایی ۴ زمانی تشکیل می‌شود

+ E-mail: khoram@gmail.com

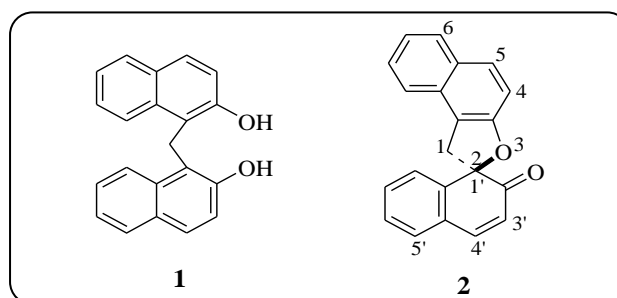
* عهده‌دار مکاتبات

جدول ۱- مقایسه روش‌های گوناگون برای اکسایش ۱a

ردیف	واکنشگر	ترکیب ۳a	ترکیب ۴a	مخلوط دو دیاستریومر
۱	پتاسیم هیدروبرومیت [۸]	بازده ۵۶٪		
۲	پتاسیم پرسولفات [۸]	بازده ۴۰٪		
۳	تری کلروایزوسیانوریک اسید [۹]	بازده ۸۷٪		
۴	NCS [۱۰]	بازده ۹۳٪		
۵	کلرامین-T [۱۰]	بازده ۹۱٪		
۶	اکسی اسیدهای ید [۸]		بازده ۴۷٪	
۷	(دی استوکسی یدو) بنزن در حلال بنزن [۸]		بازده ۸۲٪	
۸	اکسایش در حضور هوا با کاتالیزگر Ph_3Bi [۹]		بازده ۸۵٪	
۹	اکسایش با هوا در حضور کاتالیزگر $[CuCl(OH)(TMEDA)]_2$ [۱۱]		۸۰٪	
۱۰	<i>N</i> -هیدروکسی فتالیمید [۱۴]		بازده ۷۶٪	بازده ۶۴٪ برای فراورده های ۳e و ۴e
۱۱	هگزاسیانوفرات در حلال بنزن [۸]			بازده ۵۱٪
۱۲	۴،۲-دی- <i>t</i> -بوتیل-۶-فنیل فنوکسیل [۸]			بازده ۸۴٪
۱۳	اکسایش با هوا در حضور کاتالیزگر (۲،۲،۶،۶-تترامتیل پی پیریدین-۱-ایل) اکسیل بر پایه نانو-آلی و $FeCl_3$ [۱۲]			بازده ۷۵٪
۱۴	آب اکسیژنه در حضور MoO_3 [۱۳]			بازده ۵۱٪
۱۵	آب اکسیژنه همراه با $(Fe(BTC): ۵،۳،۱ - بنزن تری کربوکسیلات) [۱۵]$			بازده ۸۰٪



شکل ۲- ساختارهای دو دیاستریومر اسپیرودی انون‌ها

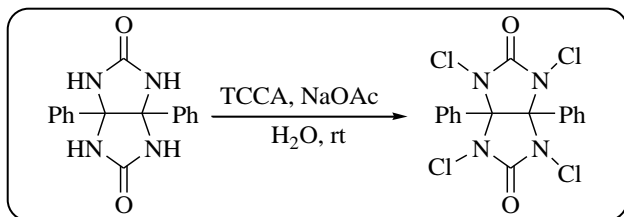


شکل ۱- اکسایش بیس نفتول‌ها

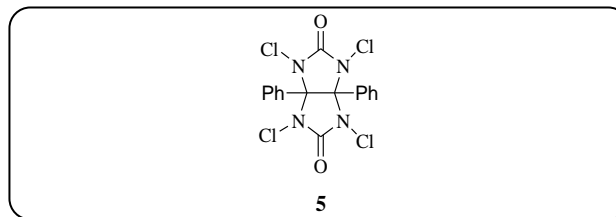
نکته کلیدی در تشخیص دو دیاستریومر، تفاوت در جابجایی شیمیایی هیدروژن‌های وینیلی ($H-3'$) در رزونانس مغناطیس هیدروژن ($^1H NMR$) است. جابجایی شیمیایی این هیدروژن (که به صورت دو شاخه است) برای ایزومر ۳ در ۶/۱ ppm و برای ایزومر ۴ در ۵/۴ ppm ظاهر می‌شود. $H-3'$ برای ایزومر ۴ به خاطر اثر پوششی حلقه μ - فنیل در این عدد (میدان بالاتر نسبت به ایزومر ۳) قرار می‌گیرد (شکل ۲) [۸]. به همین دلیل، برای تعیین دیاستریومرها، از جابجایی شیمیایی و نسبت سیگنال $H-3'$ وینیلی در طیف‌سنجی $^1H NMR$ استفاده می‌شود.

۵،۳،۱-تتراکلرو-۶a،۳a-دی فنیل گلایکولوریل (معروف به یدوژن ۵، شکل ۳)، نخستین بار توسط فریگر و همکاران [۱۶] برای نشان دادن رد رادیواکتیو بر روی مولکول‌های زیستی (چون پروتئین‌ها

اکسی اسیدهای ید [۸]، (دی استوکسی یدو) بنزن در حلال بنزن [۸]، اکسایش در حضور هوا با کاتالیزگر Ph_3Bi [۹] و به تازگی اکسایش در حضور هوا با کاتالیزگر تترامتیل اتیلن دی آمین - مس (II) [۱۱] برای تهیه ترکیب ۴ گزارش شده‌اند. از سوی دیگر، اکسایش رادیکالی با استفاده از هگزاسیانوفرات در حلال‌های بنزن [۸]، ۴،۲-دی-*t*-بوتیل-۶-فنیل-فنوکسیل-فنوکسیل [۸]، اکسایش با هوا در حضور کاتالیزگر (۲،۲،۶،۶-تترامتیل پی پیریدین - ایل) اکسیل (TEMO) بر پایه نانو - آلی و $FeCl_3$ [۱۲]، واکنشگر آب اکسیژنه در حضور MoO_3 [۱۳]، *N*-هیدروکسی فتالیمید [۱۴] و روش آب اکسیژنه همراه با $(Fe(BTC): ۵،۳،۱ - بنزن تری کربوکسیلات) [۱۵]$ مخلوط دو دیاستریومر را تولید می‌کنند. در جدول ۱ می‌توان روش‌های گوناگون اکسایش بیس نفتول‌ها را مقایسه کرد.



طرح ۱- تهیه یدوزن



شکل ۳- ساختار یدوزن

با گزارش‌های پیشین، مشخص شده‌اند [۱۵-۱۲]. گفتنی است همه بیس نفتول‌ها [۳۱، ۳۰] و همچنین واکنشگر یدوزن [۲۶] بنا بر گزارش‌های پیشین در آزمایشگاه تهیه شده‌اند.

روش کلی

به محلول بیس نفتول (۱ میلی‌مول، ۰/۳۰ گرم) در دمای اتاق و در حلال استون (۵ میلی‌لیتر) محلول ۱۵ درصدی آبی سدیم بی‌کربنات (۳ میلی‌لیتر) و یدوزن (۰/۰۷۵ میلی‌مول، ۰/۰۳ گرم) افزوده شد. مخلوط واکنش با روش TLC پیگیری شد تا زمان کامل شدن واکنش مشخص شود. سوسپانسیون زرد رنگ به دست آمده صاف شد و پس از تغلیظ محلول زیر صافی، به آن اتیل استات و محلول رقیق هیدروکلریک اسید (برای خنثی سازی محیط) افزوده شد. سپس نمونه مورد نظر با اتیل استات استخراج شده و لایه آلی با استفاده از سدیم سولفات خشک شده و پس از تبخیر حلال و وزن کردن، بازده آن گزارش شد.

داده‌های طیفی فراورده‌های تهیه شده

Spiro{naphthalene-1(2H),2'(1'H)-naphtho[2,1-b]furan}-2-one (Abel's ketone 2)
mp: 170-172 °C; IR (KBr, cm⁻¹) 1719 (s), 1229 (m); ¹H NMR (90 MHz, CDCl₃): δ3.47 (d, J = 16.1Hz, 1H), δ4.04 (d, J = 16.1Hz, 1H), δ6.22 (d, J = 9.9Hz hydrogen number 3', 1H), δ7.13-7.79 (11H, aromatic and hydrogen number 4').

1'-Phenyl-spiro{naphthalene-1(2H),2'(1'H)-naphtho[2,1-b]furan}-2-one (3a)
mp: 210-211 °C; IR (KBr, cm⁻¹) 1678 (s), 1232 (m); ¹H NMR (90 MHz, CDCl₃): δ5.39 (s, hydrogen number 1, 1H), δ6.25 (d, J = 9.8Hz hydrogen number 3', 1H), δ6.91-7.92 (16H, aromatic and hydrogen number 4').

1'-(4-Methylphenyl)-spiro{naphthalene-1(2H),2'(1'H)-naphtho[2,1-b]furan}-2-one (3b)
mp: 196-200 °C; IR (KBr, cm⁻¹) 1680 (s), 1266 (m); ¹H NMR (90 MHz, CDCl₃): δ2.11 (s, 3H), δ5.34 (s, hydrogen number 1, 1H), δ6.24 (d, J = 9.7Hz hydrogen number 3', 1H), δ6.64-7.92 (15H, aromatic and hydrogen number 4').

1'-(3-Methylphenyl)-spiro{naphthalene-1(2H),2'(1'H)-naphtho[2,1-b]furan}-2-one (3c)
mp: 186-188 °C; IR (KBr, cm⁻¹) 1682 (s), 1230 (m); ¹H NMR (90 MHz, CDCl₃): δ1.99 (s, 3H), δ5.31 (s, hydrogen number 1, 1H), δ6.23 (d, J = 9.6Hz hydrogen number 3', 1H), δ6.73-7.91 (15H, aromatic and hydrogen number 4').

و غشاهای سلولی) به کار رفت که تاکنون نیز ادامه دارد [۲۱-۱۷]. این ترکیب، اکسیدکننده‌ای ملایم و مناسب فاز جامد است که بسیار کارتر از کلرامین-T (یکی از واکنشگرهای استاندارد برای این کار) می‌باشد [۲۰]. بویژه این که یدوزن بدون آسیب رساندن به سلول یا ویروس، از فعالیت بیش‌تری برخوردار است (بین سه تا هفده برابر). استفاده از آن نیز آسان می‌باشد و برخلاف استفاده از یددار کردن کاتالیستی لاکتوپراکسیداز، نیاز به حضور پروتئین‌های خارجی برای آغاز واکنش ندارد [۲۲].

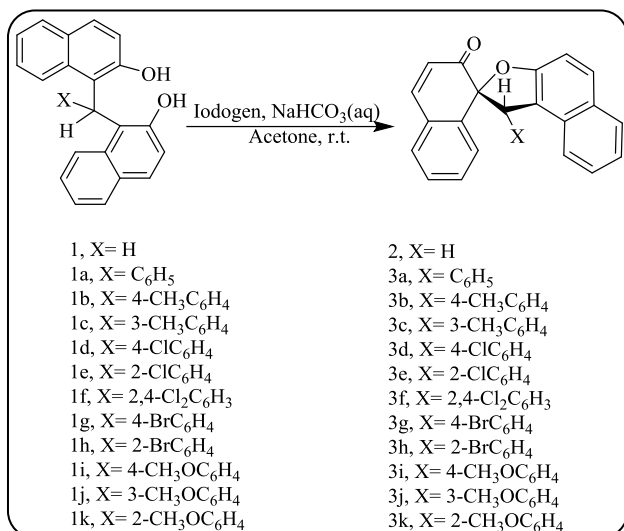
گفتنی است که کلروگلایکولوریل‌ها، از جمله یدوزن، به خاطر پایداری گرمایی بالایشان نسبت به کلرامیدهای شناخته شده و نیز درصد فراوان کلر فعال، به عنوان خنثی کننده‌ها یا ضدتاول در برابر گاز خردل و دیگر بخارهای تاول‌زا مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابراین در منطقه‌های جنگی، با آغشته کردن لباس سربازان با این مواد، آن‌ها را در برابر گازهای یاد شده محافظت می‌کنند. این ترکیب‌ها، فعالیت ضد باکتریایی خوبی نیز در برابر ارگانوسم‌های آزمایشگاهی دارند و به عنوان منبع کلر برای پالایش آب استخراج شتا و پساب نیز به کار می‌روند [۲۳، ۲۴]. گلایکولوریل نیز به عنوان کود نیتروژن‌دار آهسته ره‌ایش شناخته شده است که نسبت به استفاده مستقیم از اوهره می‌تواند مناسب‌تر باشد [۲۵].

از سوی دیگر، گزارش‌های اندکی در استفاده از این واکنشگر مفید برای تهیه مواد شیمیایی در متون علمی به چشم می‌خورد. در همین راستا، پیرو گزارش‌های پیشین در تهیه (طرح ۱) [۲۶] و استفاده از این واکنشگر در اکسایش یورازول‌ها [۲۷]، از آن برای تشکیل حلقه دیاستریوگزین بیس نفتول‌ها در شرایط ملایم، بهره برده شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی استفاده شده از شرکت‌های شیمیایی فلوکا، مرک و آلدریج خریداری شدند. بازده‌ها، به فراورده‌های خالص جداسازی شده اشاره دارند. طیف‌های ¹H NMR (90 MHz) در حلال CDCl₃ و با دستگاه Jeol FX90Q گرفته شده‌اند. فراورده‌های به دست آمده از اکسایش با مقایسه طیف‌های ¹H NMR و داده‌های فیزیکی



طرح ۲- تهیه اسپروئیدی انون های ۲ و ۳

به دست می آید [۲۸] در حالی که بنزلیلین بیس نفتول ها با واکنش ۲-نفتول با بنزآلدئیدهای دارای استخلاف های گوناگون در شرایط اسیدی تهیه می شوند [۲۹]. در این کار پژوهشی از روش های میرونیو [۳۰] و هویت [۳۱] برای تهیه بیس نفتول ها استفاده شده است.

هر چند برای اکسایش بیس نفتول ها روش های گوناگونی گزارش شده است، ولی بیش تر این روش ها شامل واکنشگرهایی هستند که یا بسیار سمی، خطرناک و گران بوده و یا به سادگی در دسترس نمی باشند. برخی نیز یا بایستی تازه تهیه شوند و یا ممکن است شامل فلزهای واسطه باشند.

از آنجاکه استفاده از روش های ایمن و دوستدار محیط زیست در واکنش های شیمیایی از اهمیت به سزایی برخوردار بوده و در حال پیشرفت است، بر آن شدیم تا روشی ملایم را برای اکسایش این مواد آرایه دهیم. در ادامه بررسی هایی که بر روی استفاده از واکنشگرهای کلردار متصل به نیتروژن (N-Cl) در تهیه مواد آلی داشتیم [۹،۱۰،۲۶،۲۷،۳۲]، مشخص شد که یدوزن می تواند به عنوان اکسیدکننده ملایم برای اکسایش بیس نفتول ها در شرایط ایمن و با بازده بالا به کار رود (طرح ۲ و جدول ۲). بهینه سازی شرایط واکنش از نظر نوع حلال و میزان واکنشگر در جداول ۳ و ۴ آمده است.

در این واکنش، از محلول آبی سدیم بی کربنات به عنوان تله برای اسید استفاده شد. طیف ¹H NMR نشان می دهد که جابجایی شیمیایی H-3' برای همگی فرآورده های جانشین شده در گستره ۶/۲۵-۶/۲۰ ppm ظاهر می شود که تأییدی است برای تشکیل دیاسترومر ۳. مکانیسم پیشنهادی واکنش در طرح ۳ آمده است.

1'-(4-Chlorophenyl)-spiro{naphthalene-1(2H),2'(1'H)-naphtho[2,1-b]furan}-2-one (3d)

mp: 260-264 °C; IR (KBr, cm⁻¹) 1685 (s), 1266 (m); ¹H NMR (90 MHz, CDCl₃): δ5.34 (s, hydrogen number 1, 1H), δ6.24 (d, J = 9.6Hz hydrogen number 3', 1H), δ6.83-7.92 (15H, aromatic and hydrogen number 4').

1'-(2-Chlorophenyl)-spiro{naphthalene-1(2H),2'(1'H)-naphtho[2,1-b]furan}-2-one (3e)

mp: 258-260 °C; IR (KBr, cm⁻¹) 1689 (s), 1265 (m); ¹H NMR (90 MHz, CDCl₃): δ5.98 (s, hydrogen number 1, 1H); δ6.22 (d, J = 9.9Hz hydrogen number 3', 1H), δ6.76-7.93 (15H, aromatic and hydrogen number 4').

1'-(2,4-Dichlorophenyl)-spiro{naphthalene-1(2H),2'(1'H)-naphtho[2,1-b]furan}-2-one (3f)

mp: 213-216 °C; IR (KBr, cm⁻¹) 1684 (s), 1231 (m); ¹H NMR (90 MHz, CDCl₃): δ5.90 (s, hydrogen number 1, 1H), δ6.20 (d, J = 10Hz hydrogen number 3', 1H), δ6.38 (d, J = 8.3Hz 1H aromatic hydrogen, 1H), δ6.74-7.82 (13H, aromatic and hydrogen number 4').

1'-(4-Bromophenyl)-spiro{naphthalene-1(2H),2'(1'H)-naphtho[2,1-b]furan}-2-one (3g)

mp: 213-215 °C; IR (KBr, cm⁻¹) 1690 (s), 1266 (m); ¹H NMR (90 MHz, CDCl₃): δ5.31 (s, hydrogen number 1, 1H), δ6.25 (d, J = 10Hz hydrogen number 3', 1H), δ7.06-7.92 (15H, aromatic and hydrogen number 4').

1'-(2-Bromophenyl)-spiro{naphthalene-1(2H),2'(1'H)-naphtho[2,1-b]furan}-2-one (3h)

mp: 220-225 °C; IR (KBr, cm⁻¹) 1687 (s), 1264 (m); ¹H NMR (90 MHz, CDCl₃): δ5.96 (s, hydrogen number 1, 1H), δ6.21 (d, J = 9.9Hz hydrogen number 3', 1H), δ6.76-7.92 (15H, aromatic and hydrogen number 4').

1'-(4-Methoxyphenyl)-spiro{naphthalene-1(2H),2'(1'H)-naphtho[2,1-b]furan}-2-one (3i)

mp: 195-198 °C; IR (KBr, cm⁻¹) 1689 (s), 1230 (m); ¹H NMR (90 MHz, CDCl₃): δ3.62 (s, 3H), δ5.34 (s, hydrogen number 1, 1H), δ6.24 (d, J = 9.7Hz hydrogen number 3', 1H), δ6.46-7.91 (15H, aromatic and hydrogen number 4').

1'-(3-Methoxyphenyl)-spiro{naphthalene-1(2H),2'(1'H)-naphtho[2,1-b]furan}-2-one (3j)

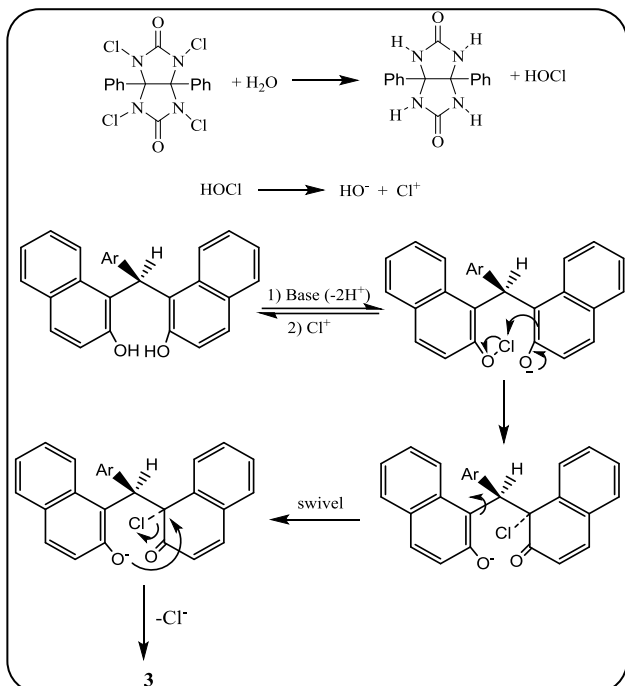
mp: 184-189 °C; IR (KBr, cm⁻¹) 1689 (s), 1276 (m); ¹H NMR (90 MHz, CDCl₃): δ3.51 (s, 3H), δ5.32 (s, hydrogen number 1, 1H), δ6.23 (d, J = 9.9Hz hydrogen number 3', 1H), δ6.41-7.91 (15H, aromatic and hydrogen number 4').

1'-(2-Methoxyphenyl)-spiro{naphthalene-1(2H),2'(1'H)-naphtho[2,1-b]furan}-2-one (3k)

mp: 228-230 °C; IR (KBr, cm⁻¹) 1694 (s), 1231 (m); ¹H NMR (90 MHz, CDCl₃): δ3.54 (s, 3H), δ5.87 (s, hydrogen number 1, 1H), δ6.22 (d, J = 9.9Hz hydrogen number 3', 1H), δ6.40-7.93 (15H, aromatic and hydrogen number 4').

نتیجه ها و بحث

بیس نفتول ها با چندین روش متفاوت تهیه شده اند که شرایط واکنش بستگی به نوع و ماهیت این ترکیب ها دارد [۲۸-۳۲]: متیلن بیس نفتول ها با استفاده از تراکم فرمالدئید با ۲-نفتول های گوناگون در حضور سدیم استات



طرح ۳- مکانیسم پیشنهادی تهیه دیاستریومر ۳ با استفاده از واکنشگر یدوزن

جداسازی مواد در این واکنش بسیار آسان است و نیازی به روش‌های کروماتوگرافی نیست. پایداری یدوزن و جداسازی آسان فراورده‌ها، این ترکیب را منبعی مناسب و ایمن برای کلر مثبت در مقایسه با گاز بسیار سمی کلر کرده است. در پایان واکنش، یدوزن به ترکیب دی‌فنیل-گلائیکولوریل تبدیل می‌شود که می‌توان آن را جدا کرد و با تبدیل دوباره آن به ترکیب کلردار، یدوزن را به چرخه واکنش برگرداند. در نتیجه این روش می‌تواند از نظر اقتصادی مقرون به صرفه بوده و دوست‌دار محیط زیست نیز باشد.

قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه‌های بوعلی سینا و ملایر صمیمانه قدردانی می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸، ۰۳، ۲۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸، ۰۶، ۱۱

جدول ۲- تهیه دیاستریوگزین اسپرویدی انون‌های ۲ و ۳ با استفاده از واکنشگر یدوزن در دمای اتاق

ردیف	بیس‌نفتول‌ها	فراورده ^۱	نسبت مولی ماده اولیه / واکنشگر	زمان	بازده ^۲ (%)
۱	1	2	۱ : ۰/۷۵	آنی	۸۸
۲	1a	3a	۱ : ۰/۷۵	آنی	۸۷
۳	1b	3b	۱ : ۰/۷۵	آنی	۸۴
۴	1c	3c	۱ : ۰/۷۵	آنی	۸۵
۵	1d	3d	۱ : ۰/۷۵	آنی	۸۸
۶	1e	3e	۱ : ۰/۷۵	آنی	۸۶
۷	1f	3f	۱ : ۰/۷۵	آنی	۸۷
۸	1g	3g	۱ : ۰/۷۵	آنی	۸۷
۹	1h	3h	۱ : ۰/۷۵	آنی	۸۶
۱۰	1i	3i	۱ : ۰/۷۵	آنی	۹۰
۱۱	1j	3j	۱ : ۰/۷۵	آنی	۸۸
۱۲	1k	3k	۱ : ۰/۷۵	آنی	۸۹

^۱ فراورده‌ها شناخته شده بوده و داده‌های طیفی و فیزیکی‌شان در متون علمی گزارش شده است. تبدیل مواد اولیه ۱۰۰٪ است.

^۲ بازده به فراورده‌های جداسازی شده، اشاره دارد.

جدول ۳- بهینه‌سازی نوع حلال در دمای اتاق با نسبت مولی ۱ : ۱

برای ترکیب 1a

ردیف	حلال	بازده
۱	اتانول	۶۲٪
۲	کلروفرم	۴۳٪
۳	دی‌متیل‌فرماید	۵۰٪
۴	استون	۸۰٪

جدول ۴- بهینه‌سازی میران واکنشگر در دمای اتاق در حلال استون

برای ترکیب 1a

ردیف	نسبت مولی ماده اولیه / واکنشگر	بازده
۱	۱ : ۰/۵۰	۵۸٪
۲	۱ : ۰/۷۵	۸۷٪
۳	۱ : ۱	۸۰٪

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، یدوزن که دهنده کلر مثبت با کارایی بالاست، به عنوان واکنشگری نوین و دوست‌دار محیط زیست برای اکسایش کارآمد دیاستریوگزین بیس‌نفتول‌ها در شرایط بسیار ملایم و ایمن به کار برده شده است. این واکنشگر در مقایسه با TCCA، اکسیدکننده‌ای بسیار ملایم است به گونه‌ای که کنترل واکنش را آسان کرده و برخلاف TCCA می‌تواند یک‌جا و در دمای اتاق به مخلوط واکنش افزوده شود.

مراجع

- [1] Abel J., Ueber Condensation Zwischen Formaldehyd und Naphtolen, *Chem. Ber.* **25**: 3477-3484 (1892).
- [2] Kasturi T.R., Pragnacharyulu P.V.P., Reduction of DDHQ and TCC Esters by NaBH₄-Its Specificity in the Presence of Alkyl/Aryl Esters, *Tetrahedron.* **48**(21): 4431-4438 (1992).
- [3] Kasturi T.R., Pragnacharyulu P.V.P., Reddy G.M., Jayaram S.K., Singh S.B., Oxidation of Spiroketones with DDQ-Synthesis of Tropone Derivatives and DDHQ Diesters, *Tetrahedron.* **48**(26): 5481-5496 (1992).
- [4] Dean F., Locksley H., Spirans. Part V. Diastereoisomeric Grisenones Obtained by Oxidative Cyclisation, *J. Chem. Soc.* 393-401 (1963).
- [5] Bennett D., Dean F., Price A., Spirans. Part VII. Three Isomeric Grisan Derivatives from the Oxidative Cyclisation of Benzylidenebis-2-Naphthol, *J. Chem. Soc.* **11**: 1557-1561 (1970).
- [6] Kasturi T.R., Sattigeri J.A., Chemistry of Spirodienones-A Brief Overview, *J. Indian Inst. Sci.* **74**: 487-314 (1994).
- [7] Kasturi T.R., Sattigeri J.A., Pragnacharyulu P.V.P., Cameroon T.S., Pradeep B., Reaction of Spironaphthalenones with Hydroxylamine Hydrochloride: Part IV, *Tetrahedron.* **51**(10): 3051-3060 (1995).
- [8] Bennett D.J., Dean F. M., Herbin G.A., Matkin D.A., Price A.W., Robinson M.L., Spirans. Part 12. Stereochemical Control in the Oxidative Cyclisation of Bisnaphthols, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*: 1978-1985 (1980).
- [9] Khoramabadi-Zad A., Yavari I., Shiri A., Bani A., Oxidation of Bisnaphthols to Spironaphthalenones Revisited, *J. Heterocycl. Chem.* **45**(5): 1351-1358 (2008).
- [10] Khorramabadi-Zad A., Shiri A., Derakhshan-Panah F., Salimi Z., Chloramine-T and N-Chlorosuccinimide: Novel Reagents for Diastereoselective Oxidation of Bisnaphthols. *Mol. Diversity*, **14**: 829-832 (2010).
- [11] Dekhici M., Plihon S., Bar N., Villemin D., Elsiblani H., Cheikh N., Aerobic Copper Catalytic Oxidation of Methylene and Arylidenebisnaphthols: A Green and Efficient Synthesis of Spironaphthalenones, *ChemistrySelect*, **4**: 705-708 (2019).
- [12] Khorramabadi-Zad A., Daliran S., Oveisi A.R., Aerial Oxidation of Bisnaphthols to Spironaphthalenones by a Recyclable Magnetic Core-Sell Nanoparticle-Supported TEMPO Catalyst, *C. R. Chim.* **16**, 972 (2013).
- [13] Alizadeh M., Khodaei M., Moradi K.H., Green and Diastereoselective Oxidative Cyclization of Bisnaphthols to Spirans 7, *J. Iran. Chem. Soc.*, **7**(2): 35-358. (2010).
- [14] Khoramabadi-Zad A., Mohammadi S., Azadmanesh M., Diastereoselective Aerial Oxidative Cyclization of Methylenebisnaphthols Catalyzed by N-Hydroxyimides in the Presence of Fe³⁺ and Co²⁺-Mn²⁺ Catalysts, *Naturforsch. Z.*, **69**: 444-450, (2014).

- [15] Oveisi A.R., Khorramabadi-Zad A., Daliran S., [Iron-Based Metal-Organic Framework, Fe\(BTC\): an Effective Dual-Functional Catalyst for Oxidative Cyclization of Bisnaphthols and Tandem Synthesis of Quinazolin-4\(3H\)-Ones](#), *RSC Adv.* **6**: 1136-1142 (2016).
- [16] Fraker P.J., Speck J.C., [Protein and Cell Membrane Iodinations with a Sparingly Soluble Chloroamide, 1,3,4,6-Tetrachloro-3 \$\alpha\$,6 \$\alpha\$ -Diphenylglycoluril](#), *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **80**(4): 849-857 (1978).
- [17] Ünak T., Akgün Z., Yildirim Y., Duman Y., Erenel G., [Self-Radioiodination of Iodogen](#), *Appl. Radiat. Isot.* **54**(5): 749-752 (2001).
- [18] Yuan H., Luo J., Field S., Weissleder R., Cantley L., Josephson L., [Synthesis and Activity of C11-Modified Wortmannin Probes for PI3 Kinase](#), *Bioconjugate Chem.* **16**(3): 669-675 (2005).
- [19] Safavy A., Georg G.I., Velde D.V., Raisch K.P., Safavy K., Carpenter M., Wang W., Bonner J.A., Khazaeli M.B., Buchsbaum D.J., [Site-Specifically Traced Drug Release and Biodistribution of a Paclitaxel-Antibody Conjugate Toward Improvement of the Linker Structure](#), *Bioconjugate Chem.* **15**: 1264-1268 (2004).
- [20] Gupta S., Batra S., Jain M., [Antibody Labeling with Radioiodine and Radiometals](#), *Methods Mol. Biol.* **1141**: 147-157 (2014).
- [21] Chen J., Wang M., Joyce A., DeFranco D., Kavosi M., Xu X., O'Hara D.M., [Comparison of Succinimidyl \[\(125\)I\]Iodobenzoate with Iodogen Iodination Methods to Study Pharmacokinetics and ADME of Biotherapeutics](#). *Pharm Res.* **31**:2810-2821 (2014).
- [22] Markwell, M.A.K., Fox, C.F., [Surface-Specific Iodination of Membrane Proteins of Viruses and Eucaryotic Cells Using 1,3,4,6-Tetrachloro-3 \$\alpha\$,6 \$\alpha\$ -Diphenylglycoluril](#), *Biochem.* **17**(22): 4807-4817 (1978).
- [23] Horvath, R.J., Parsons, C.G. Zettler, T.T., [Process for Treating Sewage](#), *U.S. Patent.* **3**: 445, 383 (1969).
- [24] Zettler, T.T., [Method of Controlling Algae](#), *U.S. Patent,* **3**: 252, 901 (1966).
- [25] Shimizu T., [Glycoluril as a Slow Release Nitrogen Fertilizer](#), *Soil Sci. Plant Nutr.*, **33**(2): 291-298 (1987).
- [26] Khoramabadi-Zad A., Shiri A., [Preparation of Several Active N-Chloro-Compounds by Trichloroisocyanuric Acid](#), *Synthesis.* **16**: 2797-2801 (2009).
- [27] Khoramabadi-Zad A., Shiri A., Zolfigol M.A., Mallakpour E., [A Novel Reagent for the Oxidation of Urazoles Underheterogeneous Conditions](#), *Synthesis.* **16**: 2729-2732 (2009).
- [28] K. Fries, H. Güterbock, H. Kühn, [Untersuchungen in Der Reihe Des Azimidobenzols und Des N-Methyl-Azimidobenzols](#). *Lieb. Ann. Chem.* **511**: 213-240 (1934).
- [29] Ohishi T., Kojima T., Matsuoka T., Shiro M., Kotsuki H., [High-Yielding TfOH-Catalyzed Condensation of Phenols with Aromatic Aldehydes at High Pressure. A Model Synthesis of the Benzylidene Biphenol Key Skeleton of Blepharismins](#). *Tet. Lett.* **42**: 2493-2496 (2001).

- [30] Mironov G.S., Vuniil V., Chernakovskaya K.A., Farberov M.I., *Synth. Einiger Bisphenol*, *Zh. Org. Khim.* **8**: 597-600 (1972).
- [31] Hewitt J.T., Turner A.J., *Ueber die Einwirkung Von β -Naphthol auf Aldehyde*, *Chem. Ber.* **34**: 202-204 (1901).
- [32] Dutta P., Borah R., *Boron Sulfonic Acid (BSA) Catalyzed Selective Synthesis of Aryl-Bis(2-Hydroxynaphth-1-yl)Methanes and 14-Alkyl- and 14-aryl-14H-Dibenzoxanthenes under Solvent-Free Condition*, *Curr. Chem. Lett.* **4**: 93-100 (2015).
- [33] Kolvari E., Koukabi N., Khoramabadi-zadA., Shiri A., Zolfigol M. A., *Alternative Methodologies for Halogenation of Organic Compounds*, *Curr. Org. Synth.* **4**(2): 126-130 (2007).