

บทที่ 3 การทดลอง

3.1 เครื่องมือและสารเคมี

3.1.1 Infrared spectra บันทึกโดยเครื่อง Perkin-Elmer model 753 B Spectrophotometer ของบริษัท Perkin-Elmer และโดยเครื่อง Jasco Model A200 ของบริษัท Japan Spectroscopic Co.

3.1.2 Ultraviolet spectra บันทึกโดยเครื่อง Shimadzu Model 265 ของบริษัท Shimadzu

3.1.3 Melting Point วัดโดยเครื่อง Electrothermal Melting point

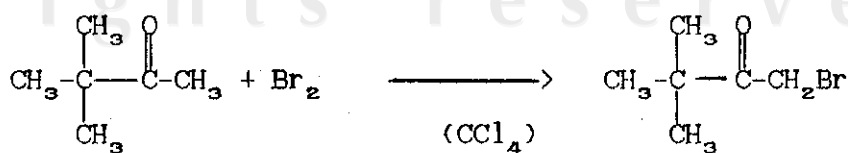
3.1.4 Chromatography สำหรับ Thin-Layer Chromatography (TLC) ใช้ Silica gel 50 GF₂₅₄ เคลือบหนา 0.25 มม. developing solvent ใช้ 20 % ethyl acetate ใน carbontetrachloride เพื่อติดตามปฏิกิริยาและทดสอบความบริสุทธิ์ของสารโดย check ด้วย Short-long wavelength UV.

3.1.5 Chromatography สำหรับ Preparative Layer Chromatography (PLC) ใช้ Silica gel 60 PF₂₅₄ เคลือบหนา 0.5 มม. developing solvent ใช้ 20 % ethyl acetate ใน carbontetrachloride เพื่อใช้ check UV spectra

3.1.6 Chromatography สำหรับ Column Chromatography ใช้ filters column sintered glass 60 ml Ø 1 นิ้ว Silica gel 50 GF₂₅₄ และ 20 % ethyl acetate ใน carbontetrachloride เป็น eluent

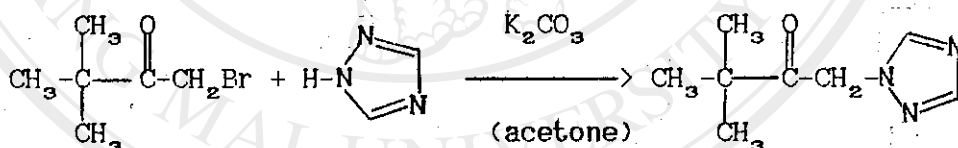
3.2 วิธีการทดลองและผลการทดลอง

3.2.1 การเตรียม α -bromopinacolone^(14,18)



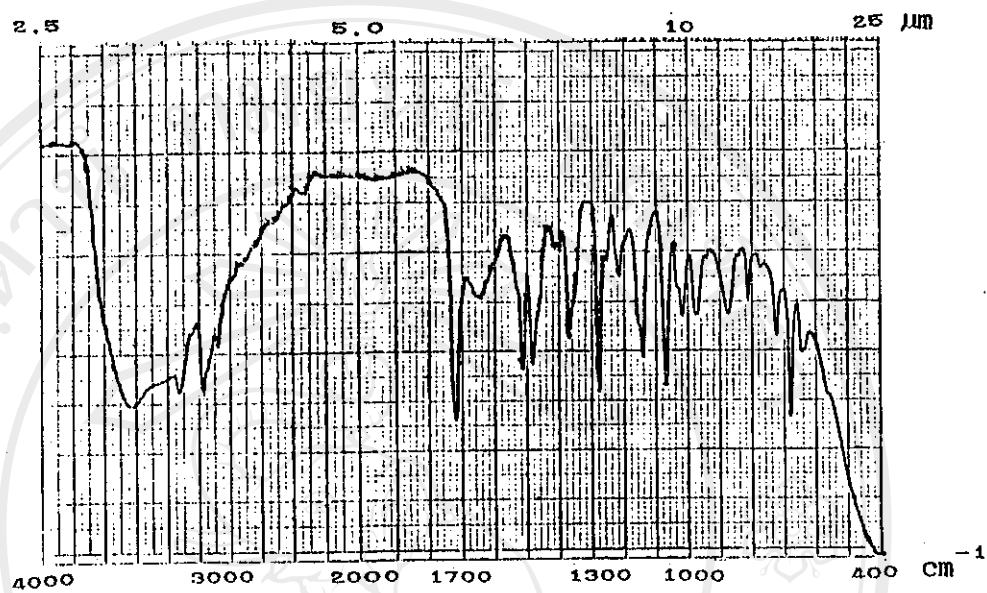
เติมสารละลาย bromine 8 กรัม CCl_4 20 มล. (113 มล., 0.25 โมล) ลงในสารละลาย pinacolone (30.6 มล., 0.25 โมล) ใน CCl_4 (50 มล.) ที่ละลายที่อุณหภูมิประมาณ 15°C สีจะค่อย ๆ จางหายไป เมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยาแล้วล้างด้วย NaHCO_3 ที่อิ่มตัวและน้ำจนสารละลายเป็นกลางเอาชั้นของ organic layer มา dry ด้วย Na_2SO_4 จากนั้นระเหยเอา solvent ออกโดยลดความดันจะได้ของเหลว นำมาทดสอบ TLC ได้ 2 จุด มี Rf (0.86, 0.5) เอาของเหลวที่ได้มาแยกโดย column chromatography เก็บ fraction⁽¹³⁾ จาก Rf ของ major product รวบรวม fraction ที่ต้องการ นำของเหลวที่ได้มาระเหยเอา solvent ออกโดยลดความดัน จะได้ของเหลวสีเหลืองอ่อนของ α -bromopinacolone (13.5 กรัม, 30.35 %) นำมาทดสอบความบริสุทธิ์ด้วย TLC ได้สารจุดเดียว IR ν_{max} (neat) 1723 (C=O) cm^{-1} (ภาพที่ 3.1)

3.2.2 การเตรียม α -(1,2,4-triazol-1-yl) pinacolone (1A)⁽¹⁵⁾

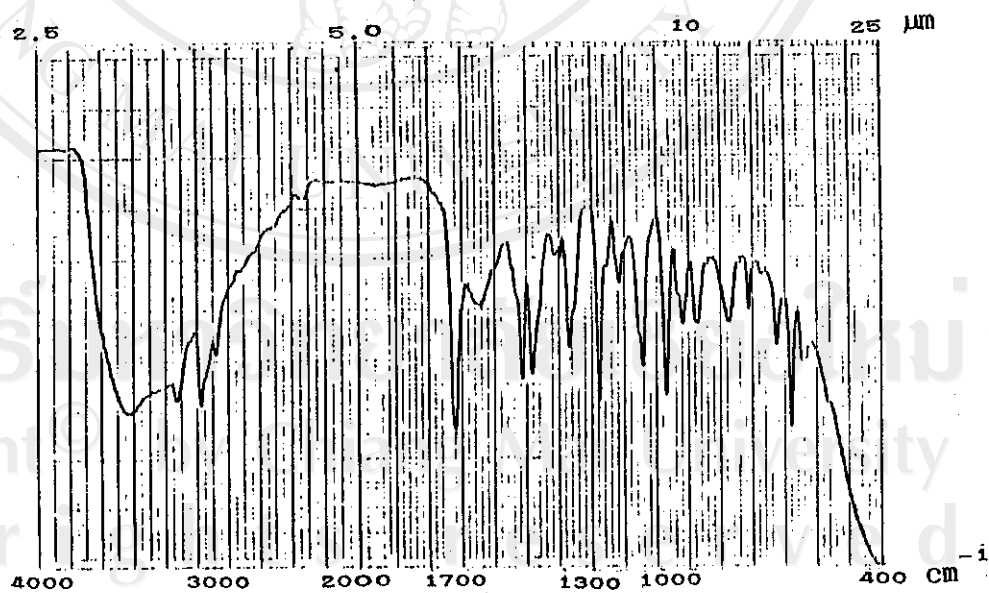


(1A)

reflux ของผสมระหว่างสารละลาย α -bromopinacolone (5.9 กรัม, 0.0505 โมล) ใน acetone (70 มล.) ; K_2CO_3 (6.97 กรัม, 0.0504 โมล) และ 1,2,4-triazol (3.4825 กรัม, 0.0505 โมล) เป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นก็ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง กรองเอาสารอินทรีย์ออกและนำสารละลายที่ได้ไประเหยโดยลดความดันจะได้ของเหลว นำมาทดสอบ TLC ได้ 2 จุด มี Rf (0.9, 0.2) เอาของเหลวที่ได้มาแยกโดย column chromatography เก็บ fraction จาก Rf ของ major product รวบรวม fraction ที่ต้องการมาระเหยโดยลดความดัน จะได้ของเหลวสีเหลืองอ่อนของ α -(1,2,4-triazol-1-yl) pinacolone (5.1 กรัม, 0.51 %) ทดสอบความบริสุทธิ์ด้วย TLC ได้ 1 จุด IR ν_{max} (neat) 1722 (C=O) cm^{-1} (ภาพที่ 3.2)

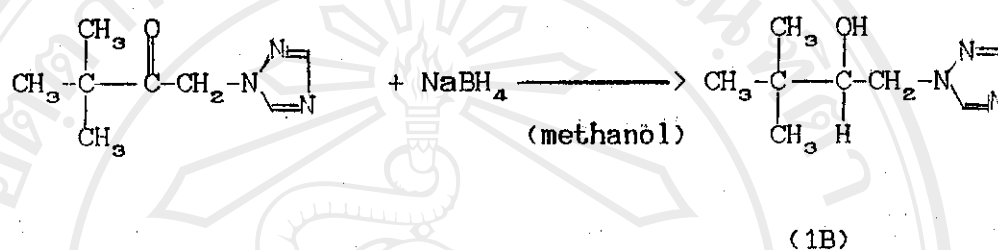


ภาพที่ 3.1 แสดง IR-spectrum ของ α -bromopinacolone



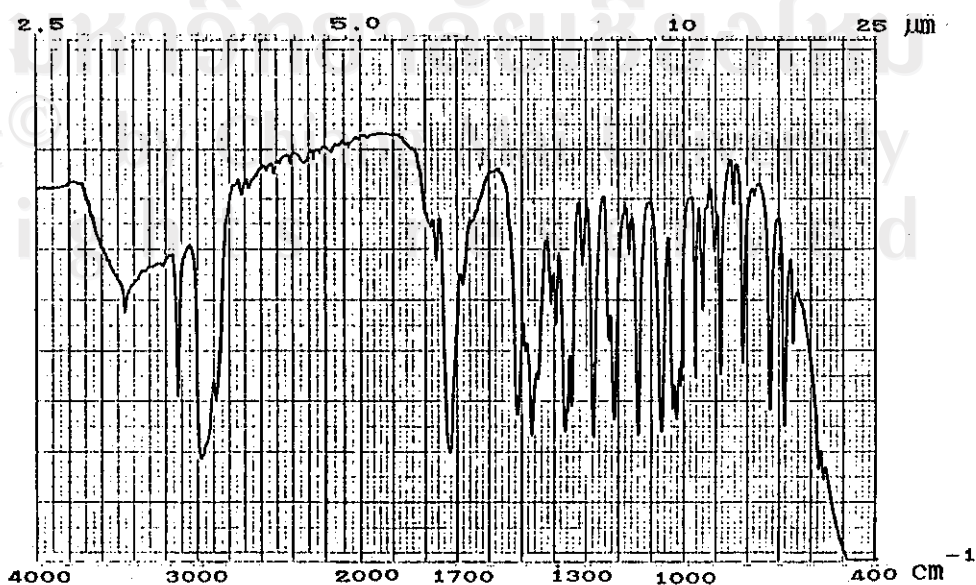
ภาพที่ 3.2 แสดง IR-spectrum ของ α -(1,2,4-triazol-1-yl) pinacolone

3.2.3 การเตรียม 1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethyl butan-2-ol (1B)

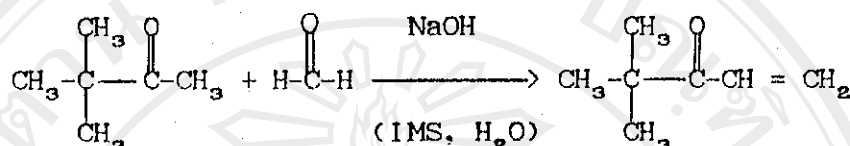


reflux ของผสมระหว่างสารละลาย α -(1,2,4-triazol-1-yl) pina-
colone (3.2 กรัม, 0.0192 โมล) ใน methanol (40 มล.) และ NaBH_4
(0.7248 กรัม, 0.0192 โมล) เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง

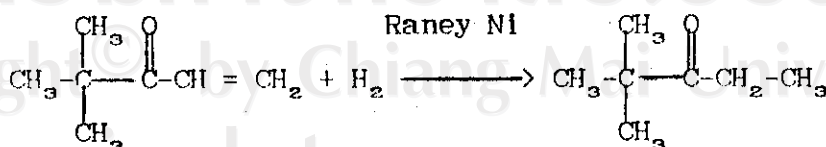
ระเหยเอา solvent ออกจากได้ความดัน และเติม HCl 1N (20 มล.)
สกัดด้วย dichloromethane dry ด้วย Na_2SO_4 แล้วนำมาระเหยเอา solvent ออก
โดยลดความดัน ตั้งทิ้งไว้จะได้ผลึก นำมาตกผลึกใหม่หลาย ๆ ครั้งใน methanol ได้
ผลึกไม่มีสีของ 1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethylbutan-2-ol (0.0077
กรัม, 40 %) m.p. 69-73°C นำมาทดสอบ TLC ให้สารจุดเดียว IR ν_{max} (neat)
1140 (C-O) ; 3420 (OH) cm^{-1} (ภาพที่ 3.3)



ภาพที่ 3.3 แสดง IR-spectrum ของ 1-(1,2,4-triazol)-3,3-dimethyl
butan-2-ol

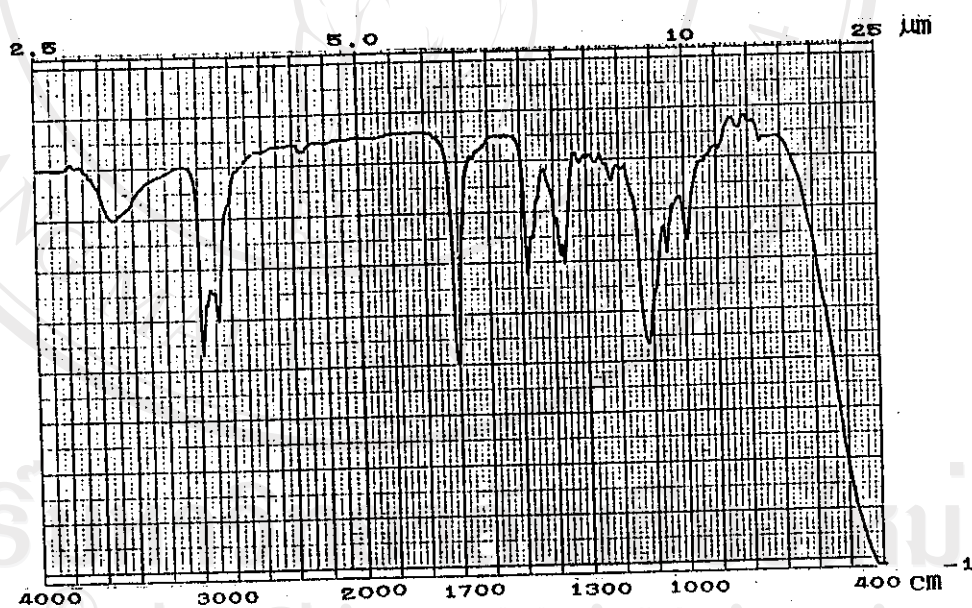
3.2.4 การเตรียม 4,4-dimethyl-2-penten-3-one⁽¹⁸⁾

เติมสารละลาย Sodium hydroxide (20 กรัม, 0.5 โมล) ในน้ำ (35 มล.) และ IMS (75 มล.) ลงในสารละลาย pinacolone (61.2 มล., 0.5 โมล) ใน IMS (100 มล.) และ formaldehyde (40.55 มล.) ที่ละลายพร้อมกับคนที่อุณหภูมิต่ำ เมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยาปรับ pH ให้เป็นกลางด้วยกรดเกลือเจือจาง เก็บชั้นของ Organic Layer ไว้ นำชั้นน้ำมาสกัดด้วย ethyl acetate รวมรวมชั้น Organic Layer ทั้งหมดมา dry ด้วย Na_2SO_4 จากนั้นระเหยเอา solvent ออกโดยลดความดันจะได้ของเหลวนำมาทดสอบ TLC ได้ 2 จุดมี Rf (1, 0.5) เอาของเหลวที่ได้มาแยกโดย column chromatography เก็บ fraction จาก Rf ของ major product รวมรวม fraction ที่ต้องการนำของเหลวที่ได้มาระเหยเอา solvent ออกโดยลดความดันจะได้ของเหลวสีเหลืองน้ำตาลของ 4,4-dimethyl-2-pentan-3-one (34 กรัม, 60.71 %) นำมาทดสอบความบริสุทธิ์ด้วย TLC ได้สารจุดเดียว IR ν_{max} (neat) 1705 (C=O) cm^{-1} (ภาพที่ 3.4) UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 222, 288 nm

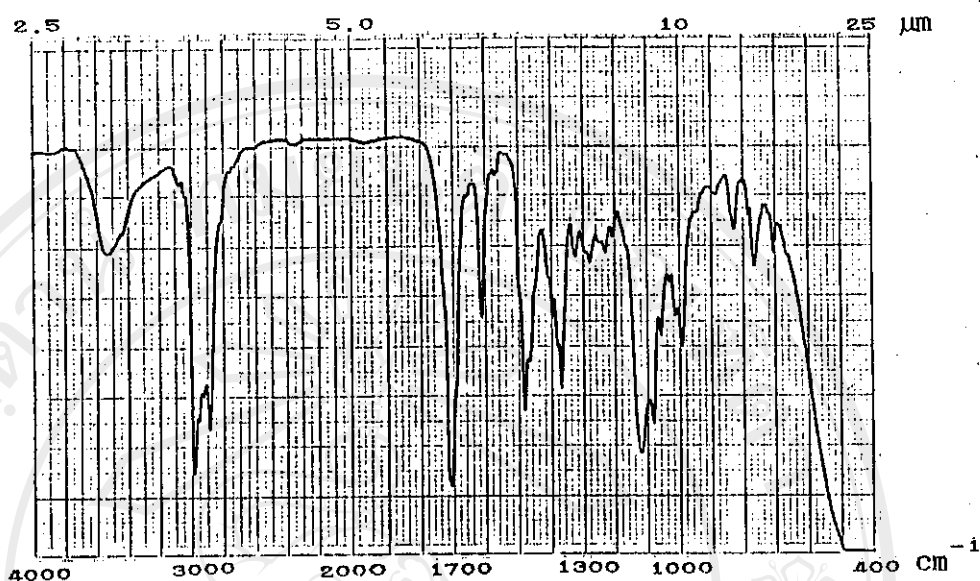
3.2.5 การเตรียม 4,4-dimethylpentan-3-one⁽¹⁵⁾

ผสม Raney Ni (3 กรัม) ลงในสารละลาย 4,4-dimethyl-2-penten-3-one (56 กรัม, 0.5 โมล) ใน ethyl acetate (125 มล.) คนอย่างแรงตลอดเวลาที่ผ่าน hydrogen gas (4603 มล.) ลงไป กรองคะตะลิสต์ออกนำสารละลายไป

ระเหย solvent ออกโดยลดความดัน ได้ของเหลวนำมาทดสอบ TLC ได้ 2 จุด มี Rf (0.7, 0.1) เอาของเหลวที่ได้มาแยกโดย column chromatography เก็บ fraction ของ Rf ของ major product รวบรวม fraction ที่ต้องการมาระเหยโดยลดความดันจะได้ของเหลวของ 4,4-dimethylpentan-3-one (34.4 กรัม, 61.43 %) ทดสอบความบริสุทธิ์ด้วย TLC ได้ 1 จุด IR ν_{max} (neat) 1710 (C=O) cm^{-1} (ภาพที่ 3.5) UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 228 nm

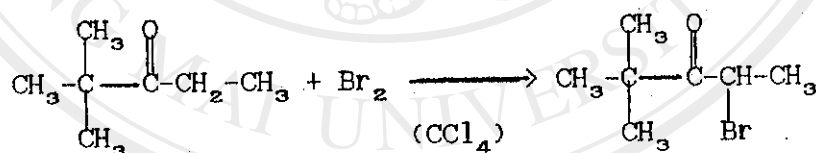


ภาพที่ 3.4 แสดง IR-spectrum ของ 4,4-dimethyl-2-penten-3-one



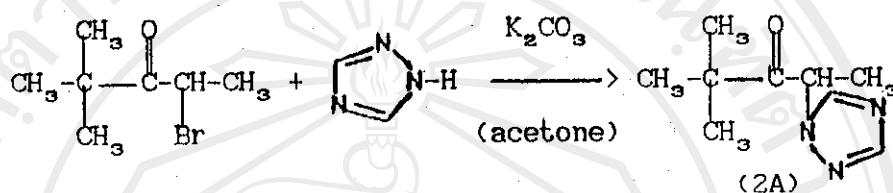
ภาพที่ 3.5 แสดง IR-spectrum ของ 4,4-dimethyl-2-pentan-3-one

3.2.6 การเตรียม 1-bromo-4,4-dimethylpentan-3-one

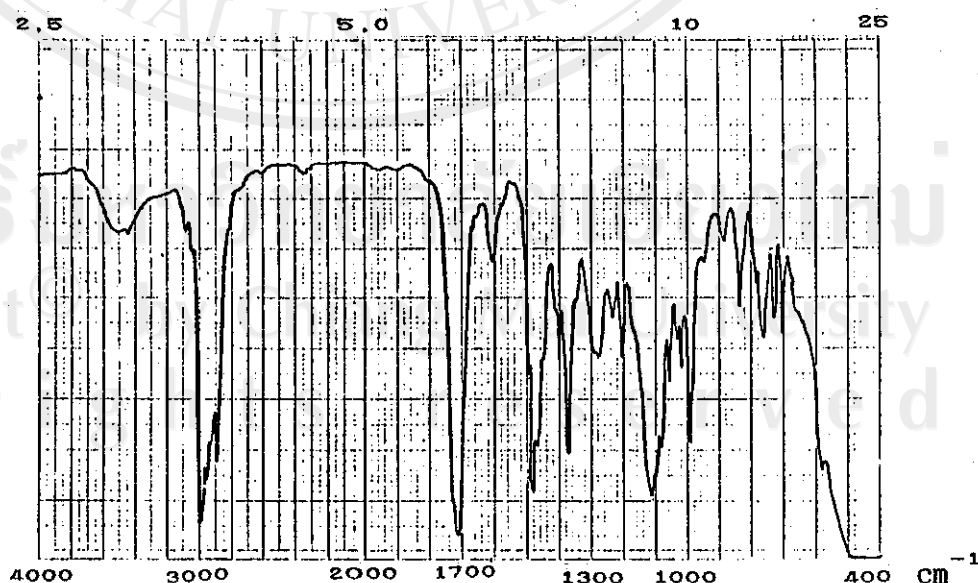


เติมสารละลาย bromine 8 กรัม ใน CCl_4 20 มล. (136 มล., 0.3 โมล) ลงในสารละลาย 4,4-dimethylpentan-3-one (34.4 กรัม, 0.3018 โมล) ใน CCl_4 (100 มล.) ที่ละลายที่อุณหภูมิประมาณ 40°C ทำเช่นเดียวกับข้อ 3.2.1 จะได้ของเหลวของ 1-bromo-4,4-dimethylpentan-3-one (0.3018 กรัม, 35.38 %) นำมาทดสอบความบริสุทธิ์ด้วย TLC ได้ 1 จุด IR $\nu_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (neat) 1718 ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} (ภาพที่ 3.6)

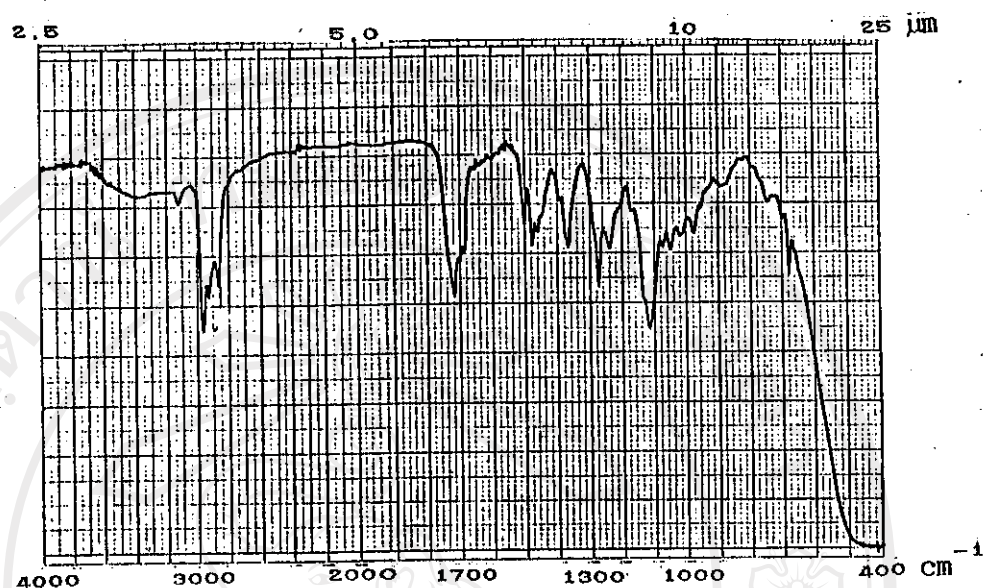
3.2.7 การเตรียม α -(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethylpentan-3-one (2A)



reflux ของผสมระหว่างสารละลาย 1-bromo-4,4-dimethylpentan-3-one (11.3 กรัม, 0.0586 โมล) ใน acetone (100 มล.) ; K_2CO_3 (8.095 กรัม, 0.0586 โมล) และ 1,2,4-triazol (4.0419 กรัม, 0.0586 โมล) เป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง หลังจากทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง กรองเอาสารอินทรีย์ออก และนำสารละลายที่ได้ไประเหยโดยลดความดัน ตั้งทิ้งไว้จะได้ผลึก นำมาตกผลึกใหม่หลาย ๆ ครั้งใน acetone จะได้ผลึกสีขาว (4.2 กรัม, 39.39 %) mp. 132-136°C นำมาทดสอบ TLC ให้สารจุดเดียว IR ν_{max} (neat) 1730 (C=O) cm^{-1} (ภาพที่ 3.7)

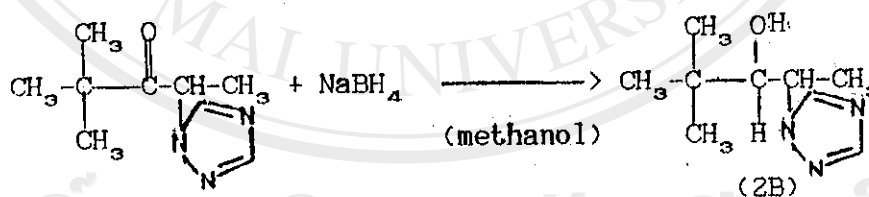


ภาพที่ 3.6 แสดง IR-spectrum ของ 1-bromo-4,4-dimethyl-2-pentan-3-one



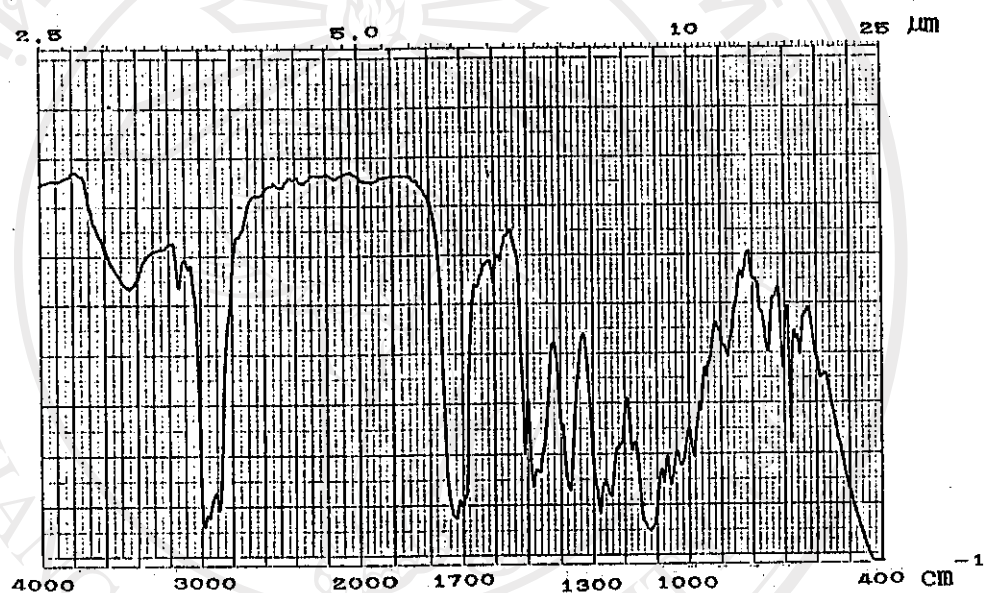
ภาพที่ 3.7 แสดง IR-spectrum ของ 2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethylpentan-3-one

3.2.8 การเตรียม α -(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethylpentan-3-ol (2B)



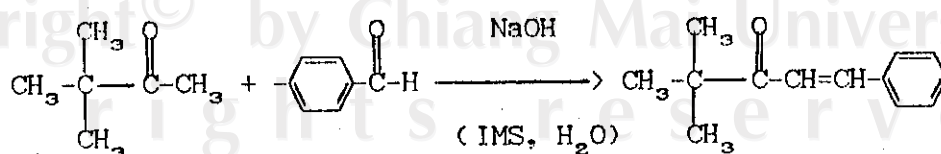
reflux ของผสมระหว่างสารละลาย α -(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethylpentan-3-one (3.5 กรัม, 0.0192 โมล) ใน methanol (80 มล.) และ NaBH_4 (0.7275 กรัม, 0.0193 โมล) เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง ระเหยเอา solvent ออกโดยลดความดัน และเติม HCl 1 N (20 มล.) สกัดด้วย dichloromethane dry ด้วย Na_2SO_4 แล้วนำมาระเหยเอา solvent ออกโดยลดความดันจะได้ของเหลว นำมาทดสอบ TLC ได้ 2 จุด มี R_f (0.9, 0.4) เอาของเหลวที่ได้มาแยกโดย column chromatography เก็บ fraction จาก R_f ของ major product

รวบรวม fraction ที่ต้องการ นำมาระเหยเอา solvent ออกโดยลดความดันจะได้ของเหลวสีเหลืองของ α -(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethylpentan-3-ol (23 กรัม, 65.72 %) นำมาทดสอบความบริสุทธิ์ด้วย TLC ได้สารจุดเดียว IR $\nu_{\max}$ (neat) 1120 (C-O) ; 3420 (OH) cm^{-1} (ภาพที่ 3.8)



ภาพที่ 3.8 แสดง IR-spectrum ของ 2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethylpentan-3-ol

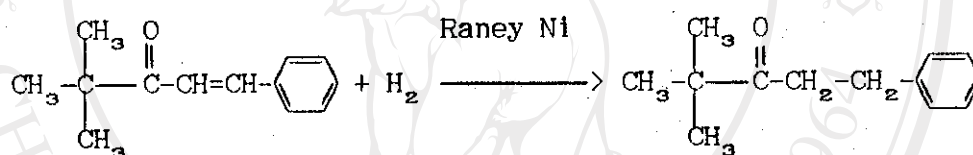
3.2.9 การเตรียม benzal pinacolone⁽¹³⁾



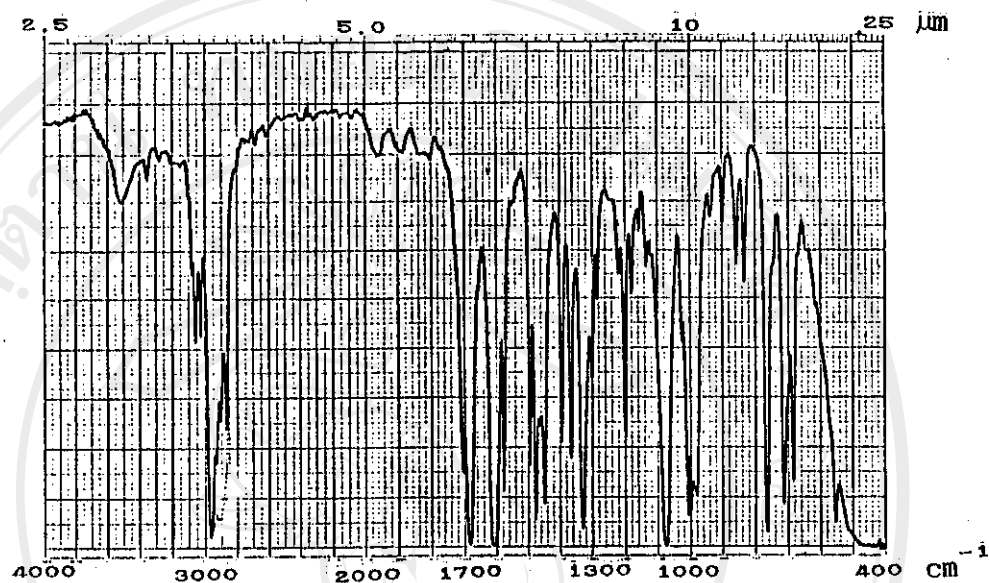
เติมน้ำละลาย Sodium hydroxide (20 กรัม, 0.5 โมล) ในน้ำ (35 มล.) และ IMS (75 มล.) ลงในน้ำละลาย pinacolone (61.20 มล., 0.5 โมล)

ใน IMS (100 มล.) และ benzaldehyde (52.53 มล., 0.5 โมล) ที่ละลายพร้อมกับคนเท่อุณหภูมิ 13°C ปรับ pH ให้เป็นกลางด้วยกรดเกลือจาก เก็บชั้นของ Organic Layer ไว้ นำชั้นน้ำมันสกัดด้วย dichloromethane รวมรวมชั้น Organic Layer ทั้งหมดมา dry ด้วย Na_2SO_4 จากนั้นระเหยเอา solvent ออกโดยลดความดันตั้งทิ้งไว้หลาย ๆ วัน จะได้ผลึก นำมาตกผลึกใหม่หลาย ๆ ครั้ง ใน ethanol จะได้ผลึกสีเหลืองใส หนัก (90 กรัม, 95.7 %) mp. 40-42°C (lit.¹⁴ mp. 41-42°C) IR ν_{max} (neat) 1680 (C=O) cm^{-1} (ภาพที่ 3.9) UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 222, 294 nm

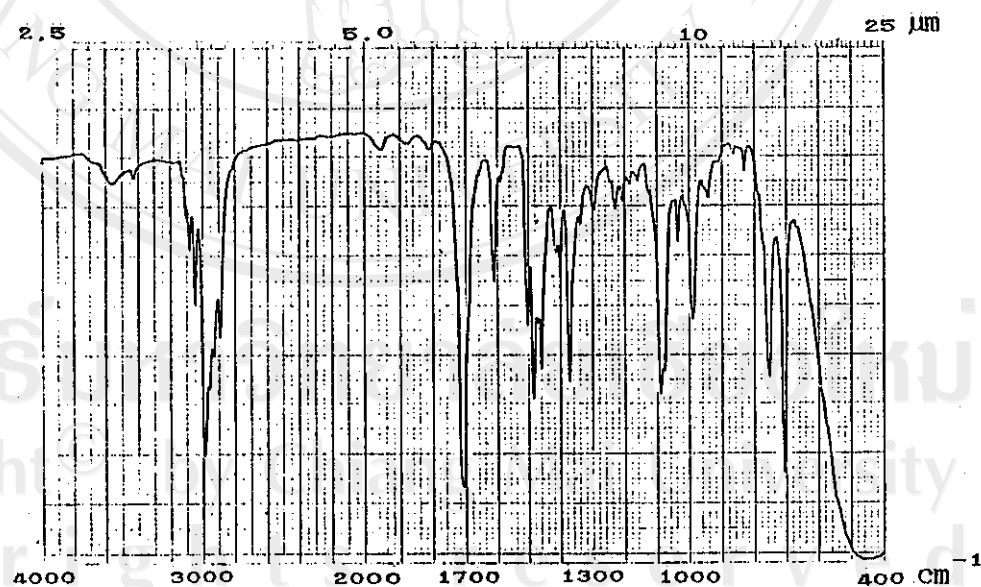
3.2.10 การเตรียม benzylpinacolone



ผสม Raney Ni (8 กรัม) ลงในสารละลาย benzal pinacolone (50 กรัม, 0.2659 โมล) ใน ethyl acetate (125 มล.) คนอย่างแรงตลอดเวลาที่ผ่าน hydrogen gas 6125 มล. ลงไปกรดตะตะลีสออก นำสารละลายไประเหย solvent ออกโดยลดความดันจะได้ของเหลว ทดสอบ TLC ได้ 1 จุดของเหลวที่ได้คือ benzyl pinacolone หนัก (51.8 กรัม, 99.6 %) IR ν_{max} (neat) 1710 (C=O) (ภาพที่ 3.10) UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 218 nm

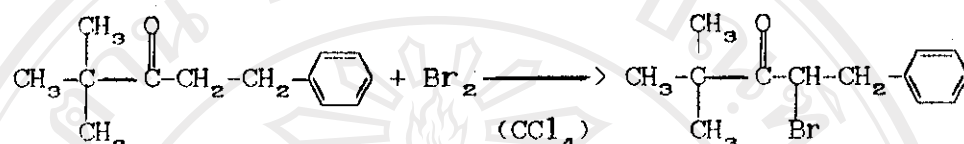


ภาพที่ 3.9 แสดง IR-spectrum ของ benzal pinacolone



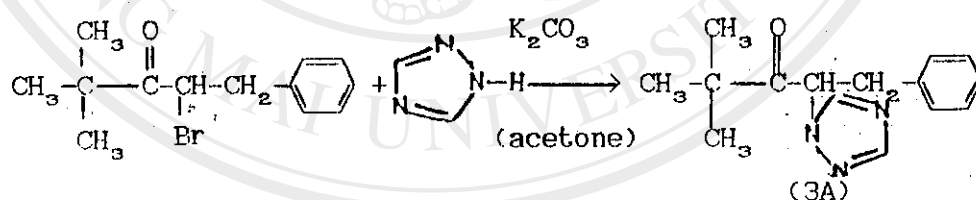
ภาพที่ 3.10 แสดง IR-spectrum ของ benzyl pinacolone

3.2.11 การเตรียม 1-phenyl-2-bromo-4,4-dimethylpentan-3-one



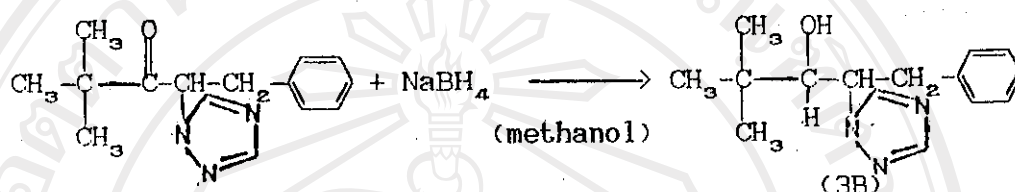
เติมน้ำมันละลาย bromine 8 กรัม ใน CCl_4 20 มล. (120 มล., 0.2674 โมล) ลงในสารละลาย benzyl pinacolone (50.8 กรัม, 0.2674 โมล) ใน CCl_4 (50 มล.) ที่ละลายที่อุณหภูมิประมาณ 30°C ทำเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.2.1 จะได้ของเหลวสีเหลืองของ 1-phenyl-2-bromo-4,4-dimethylpentan-3-one (47.5 กรัม, 66.06 %) นำมาทดสอบความบริสุทธิ์ด้วย TLC ได้ 1 จุด IR ν_{max} (neat) $1720 (\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$ (ภาพที่ 3.11)

3.2.12 การเตรียม α -phenyl- α -(1,2,4-triazol-1-yl)pinacolone (3A)

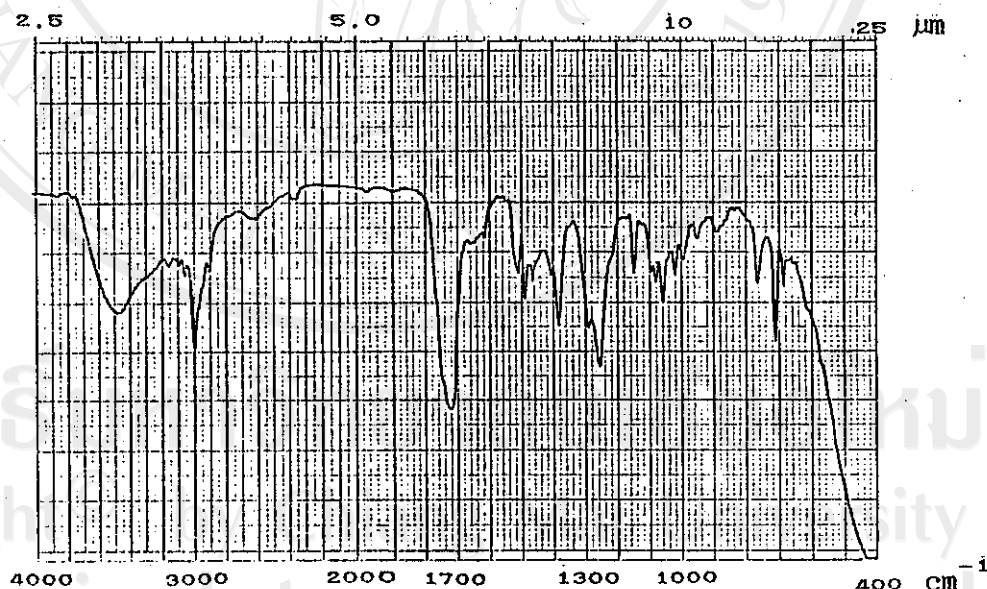


reflux ของผสมระหว่างสารละลาย 1-phenyl-2-bromo-4,4-dimethylpentan-3-one (25.3 มล., 0.0941 โมล) ; K_2CO_3 (1.3 กรัม) และ 1,2,4-triazol (6.492 กรัม, 0.0941 โมล) เป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง ทำเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.2.2 จะได้ของเหลวของ α -phenyl- α -(1,2,4-triazol-1-yl)pinacolone (20.5 กรัม, 48.48 %) นำมาทดสอบอีกครั้งด้วย TLC ได้สารจุดเดียว IR ν_{max} (neat) $1715 (\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$ (ภาพที่ 3.12)

3.2.13 การเตรียม 1-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethyl pentan-3-ol (3B)

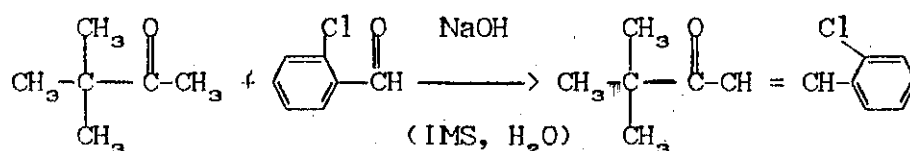


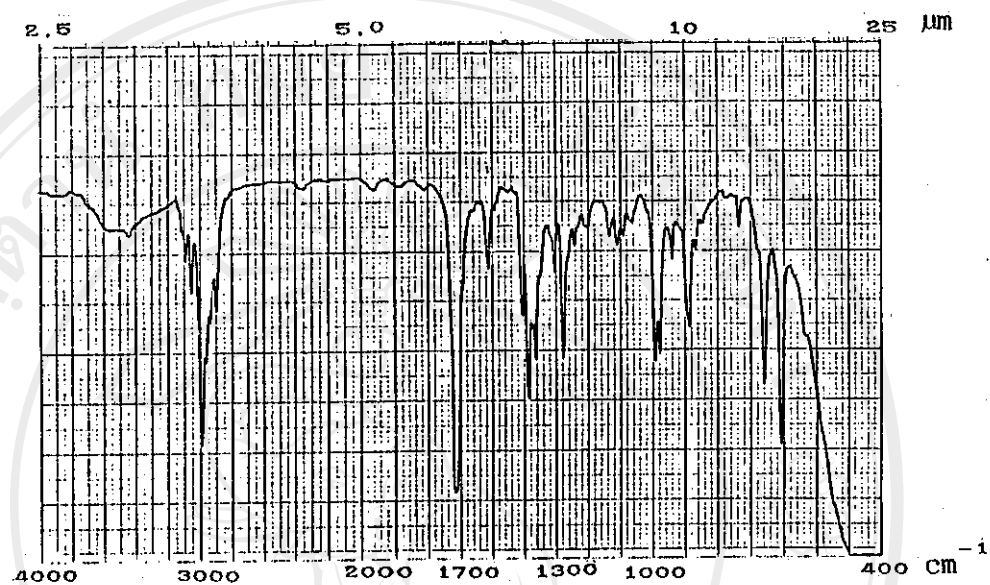
reflux ของผสมระหว่างสารละลาย α -phenyl- α -(1,2,4-triazol-1-yl) pinacolone (4 กรัม, 0.0155 โมล) ใน methanol (40 มล.) และ NaBH_4 (0.586 กรัม, 0.016 โมล) เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง ทำเช่นเดียวกับข้อ 3.2.8 จะได้ของเหลวของ 1-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethyl pentan-3-ol (4 กรัม, 99.2 %) นำมาทดสอบความบริสุทธิ์อีกครั้งด้วย TLC ได้สารจุดเดียว IR ν_{max} (neat) 1100 (C-O) ; 3430 (O-H) cm^{-1} (ภาพที่ 3.13)



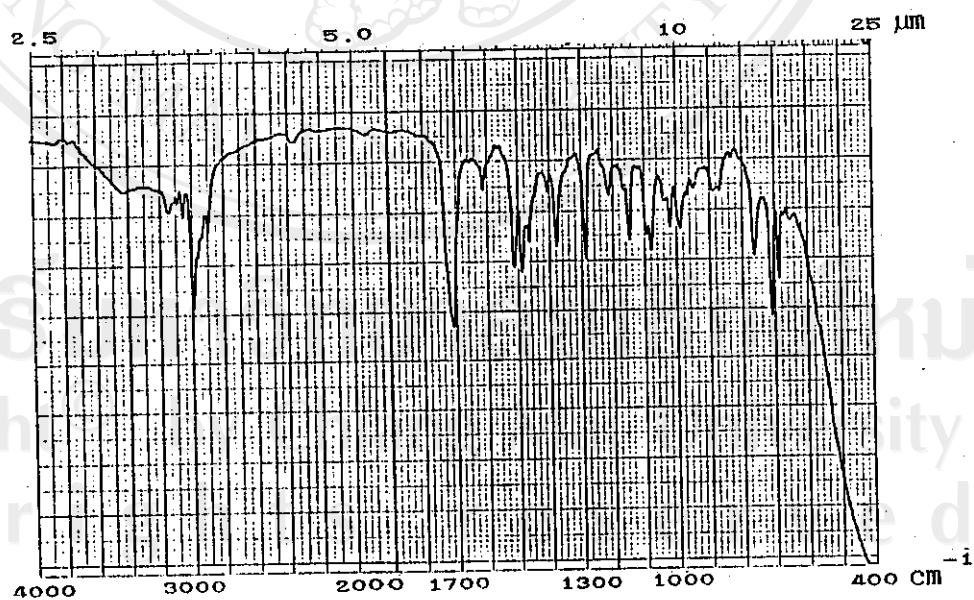
ภาพที่ 3.13 แสดง IR-spectrum ของ 1-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethylpentan-3-ol

3.2.14 การเตรียม 2-chlorobenzal pinacolone





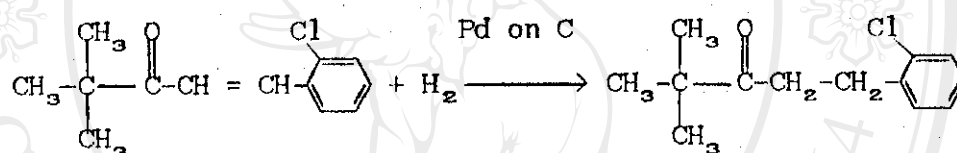
ภาพที่ 3.11 แสดง IR-spectrum ของ 1-phenyl-2-bromo-4,4-dimethyl
pentan-3-one



ภาพที่ 3.12 แสดง IR-spectrum ของ α -phenyl- α -(1,2,4-triazol-1-yl)
pinacolone

เติมสารละลาย Sodium hydroxide (20 กรัม, 0.5 โมล) ในน้ำ (25 มล.) และ IMS (75 มล.) ลงในสารละลาย pinacolone (61.2 มล., 0.5 โมล) ใน IMS (100 มล.) และ 2-chlorobenzaldehyde (56.29 มล., 0.5 โมล) ที่ละลายพร้อมกันที่อุณหภูมิ 11°C เช่นเดียวกับหัวข้อ 3.2.9 ได้ผลิตภัณฑ์สีเหลืองอ่อนหนัก (85 กรัม, 76.4 %) mp. 51-53°C IR $\nu_{\max}$ (nujol) 1685 (C=O) cm^{-1} (ภาพที่ 3.14) UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 217, 282 nm

3.2.15 การเตรียม 2-chlorobenzyl pinacolone⁽¹⁵⁾

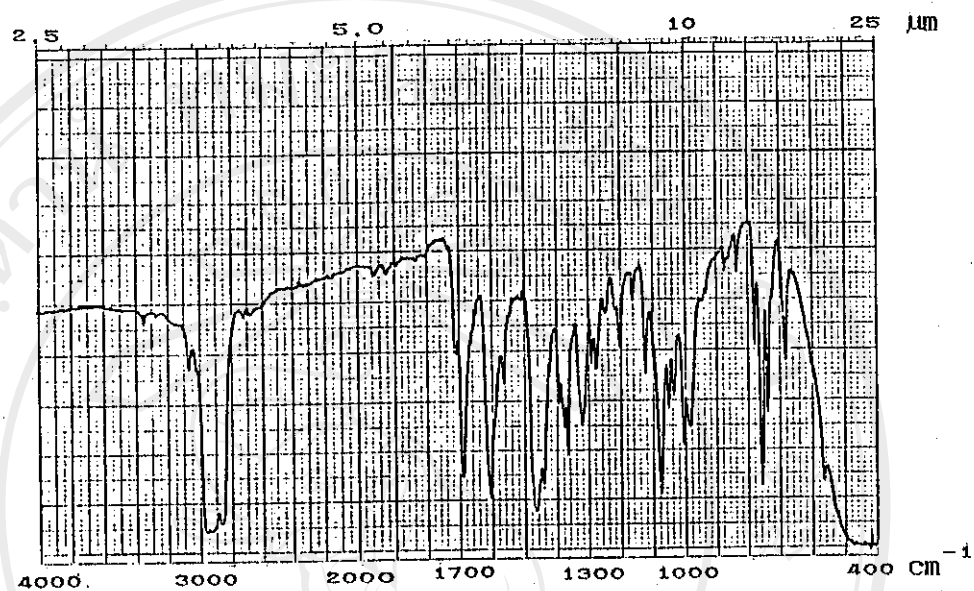


ผสม Pd on charcoal 5 % (2 กรัม) ลงในสารละลาย 2-chlorobenzal pinacolone (11.13 กรัม, 0.05 โมล) ใน ethyl acetate (63 มล.) คนอย่างแรงตลอดเวลาที่ผ่าน hydrogen gas (1151 มล.) ลงไป ทำเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.2.3 จะได้ของเหลวของ 2-chlorobenzyl pinacolone (11.18 กรัม, 99 %) ทดสอบความบริสุทธิ์ได้จุดเดียว IR $\nu_{\max}$ (neat) 1708 (C=O) cm^{-1} ภาพที่ 3.15 UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 220 nm

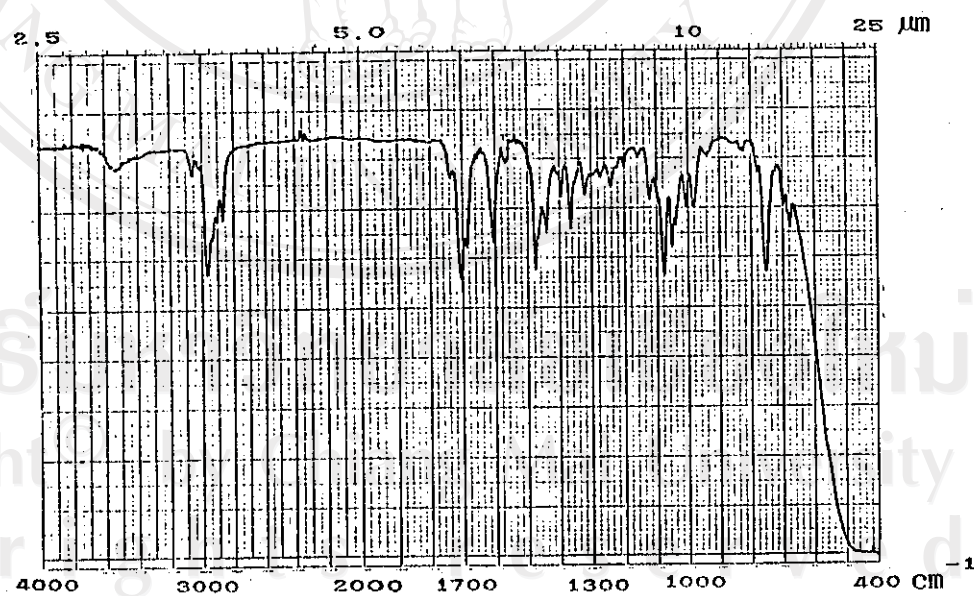
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

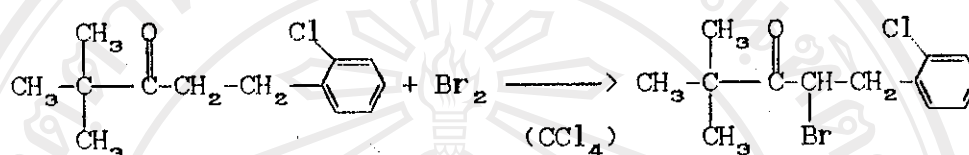


ภาพที่ 3.14 IR-spectrum ของ 2-chlorobenzal pinacolone



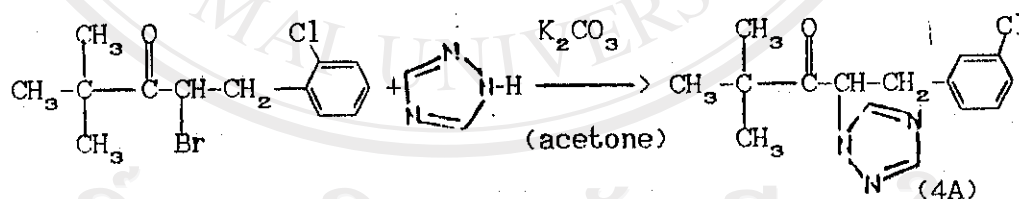
ภาพที่ 3.15 แสดง IR-spectrum ของ 2-chlorobenzyl pinacolone

3.2.16 การเตรียม 1-(2-chlorophenyl)-2-bromo-4,4-dimethyl pentan-3-one

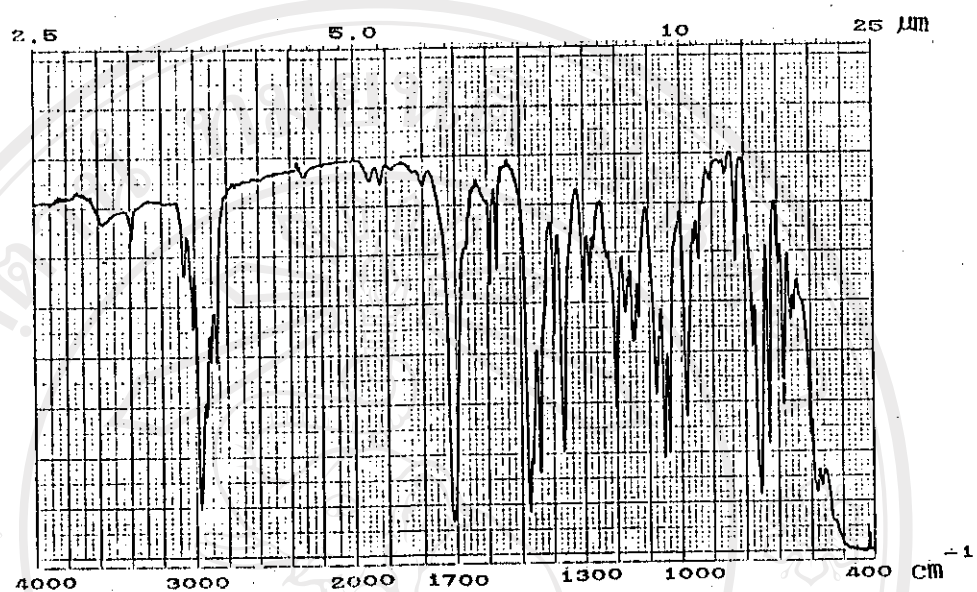


เติมสารละลาย bromine 8 กรัม ใน CCl_4 20 มล. (17.12 มล., 0.0379 โมล) ลงในสารละลาย 2-chlorobenzyl pinacolone (8.5 กรัม, 0.0379 โมล) ใน CCl_4 (61 มล.) ที่ละลายที่อุณหภูมิประมาณ 42°C จะได้ผลึกสีขาว (10.4 กรัม, 90.53 %) mp. $58-63^\circ\text{C}$ IR ν_{max} (neat) 1715 (C=O) ; 580 (C-Br) cm^{-1} (ภาพที่ 3.16)

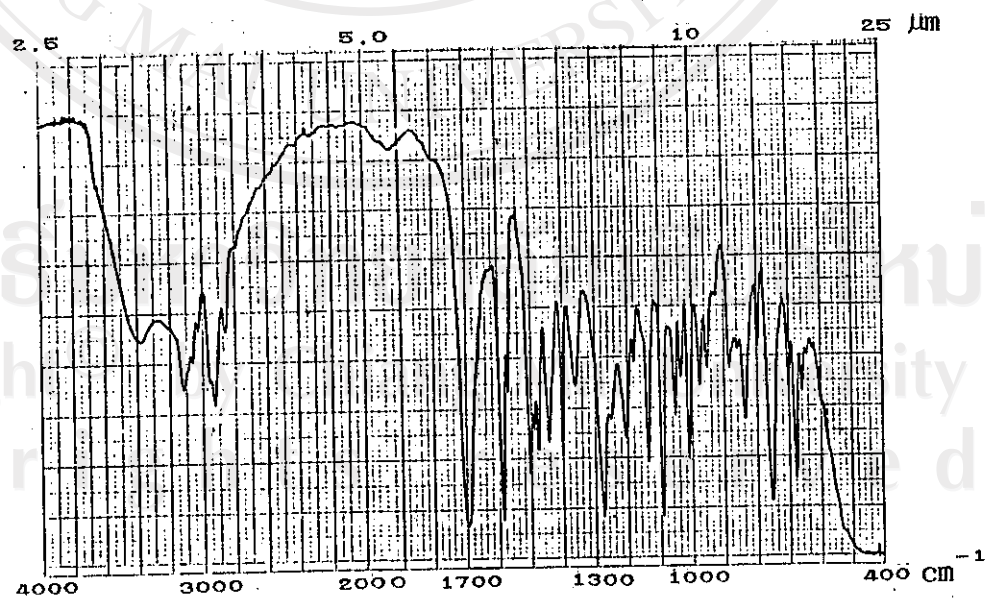
3.2.17 การเตรียม α -(O-chlorophenyl) α -(1,2,4-triazol-1-yl) pentan-3-one (4A)



reflux ของผสมระหว่างสารละลาย 1-(2-chlorophenyl)-2-bromo-4,4-dimethylpentan-3-one (3.7 กรัม, 0.01219 โมล) ใน acetone (54 มล.) ; K_2CO_3 (1.685 กรัม) และ 1,2,4-triazol (0.8415 กรัม, 0.0122 โมล) เป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง หลังจากทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องกรองเอาสารอนินทรีย์ออก นำสารละลายที่ได้ไประเหยภายใต้ความดันต่ำไว้จะได้ผลึก นำมาตกผลึกใหม่ใน acetone หลาย ๆ ครั้ง จะได้ผลึกสีเหลืองอ่อน mp. $80-85^\circ\text{C}$ นำมาทดสอบ TLC ได้สารจุดเดียว IR ν_{max} (neat) 1700 (C=O) cm^{-1} (ภาพที่ 3.17)

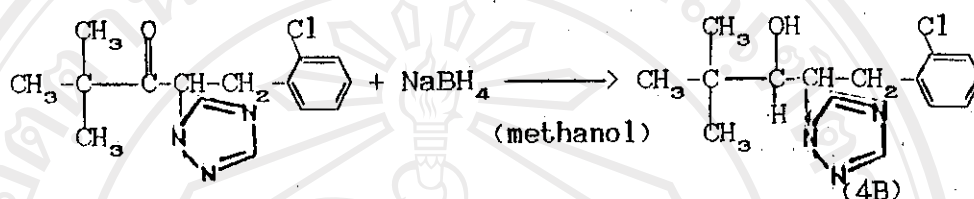


ภาพที่ 3.16 แสดง IR-spectrum ของ 1-(2'-chlorophenyl)-2-bromo-4,4-dimethylpentan-3-one

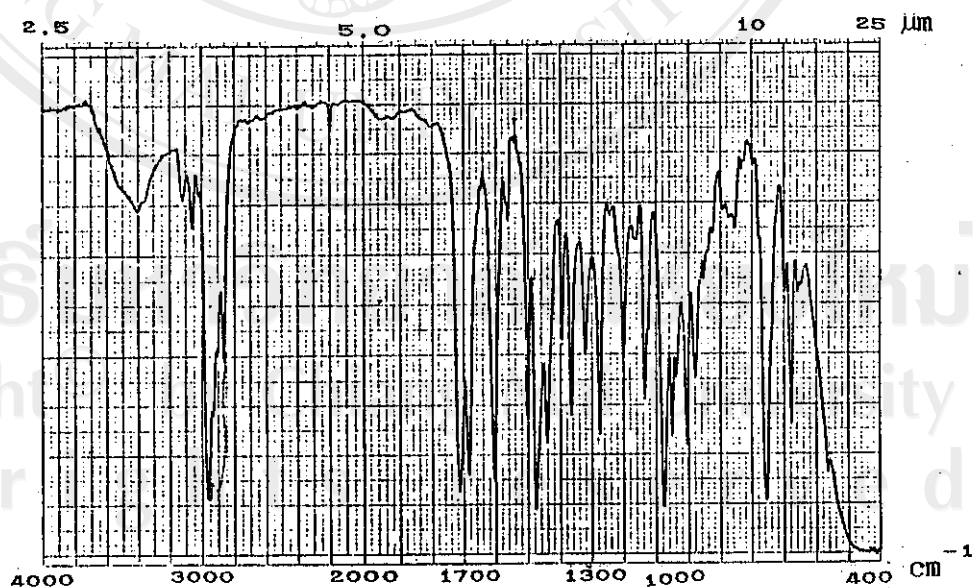


ภาพที่ 3.17 แสดง IR-spectrum ของ α -(O-chlorophenyl)- α -(1,2,4-triazol-1-yl)-pentan-3-one.

3.2.18 การเตรียม 1-(2'-chlorophenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethylpentan-3-ol (4B)

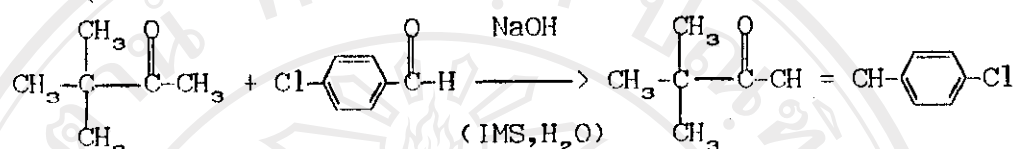


reflux ของผสมระหว่างสารละลาย α -(2-chlorophenyl)- α -(1,2,4-triazol-1-yl) pinacolone ใน methanol (17 มล.) และ NaBH_4 (0.22062 กรัม, 0.0058 โมล) เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง ทำเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.2.3 จะได้ผลึก นำมาตกผลึกใหม่หลาย ๆ ครั้ง จะได้ผลึกสีเหลืองอ่อนของ 1-(2'-chlorophenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethylpentan-3-ol mp. 61-64°C ทดสอบความบริสุทธิ์อีกครั้งด้วย TLC ให้สารจุดเดียว IR ν_{max} (neat) 1125 (C-O) ; 3400 (O-H) cm^{-1} (ภาพที่ 3.18)



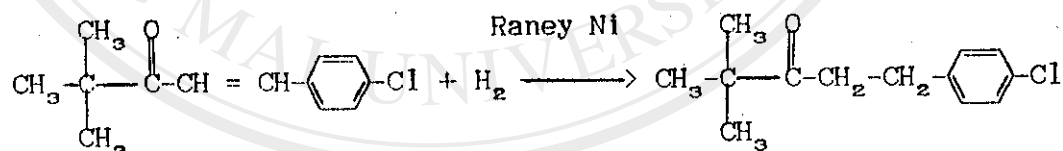
ภาพที่ 3.18 แสดง IR-spectrum ของ 1-(2'-chlorophenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethylpentan-3-ol

3.2.19 การเตรียม 4-chlorobenzal pinacolone⁽¹⁶⁾

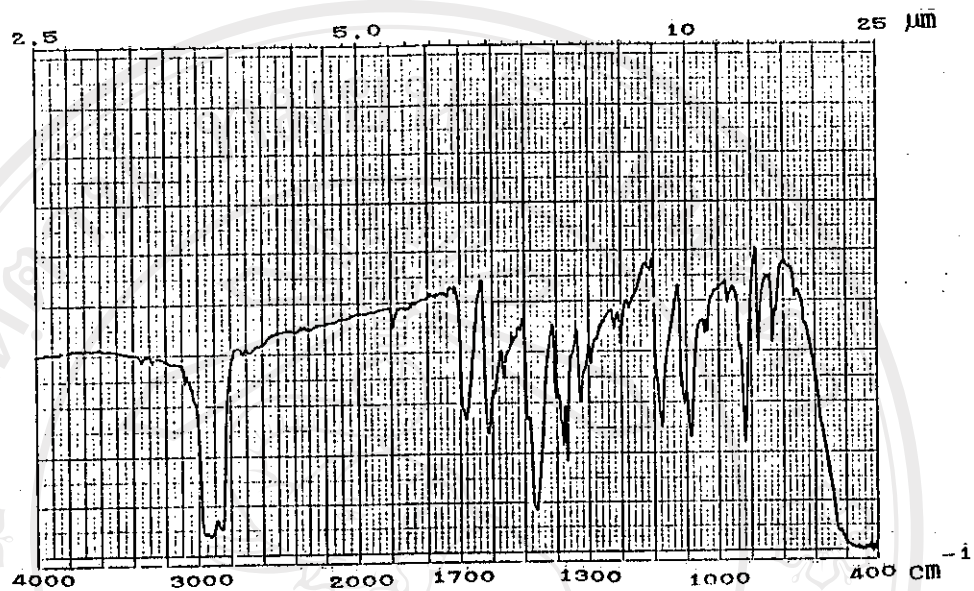


เติมสารละลาย sodium hydroxide (20 กรัม, 0.5 โมล) ในน้ำ (35 มล.) และ IMS (100 มล.) ลงในสารละลาย 4-chlorobenzaldehyde (70.25 กรัม, 0.5 โมล) ใน IMS (100 มล.) และ pinacolone (61.2 มล., 0.5 โมล) ที่ละลายพร้อมกันที่อุณหภูมิต่ำกว่า 18°C จะได้ตะกอนสีขาวละเอียด กรองตั้งทิ้งไว้ให้แห้ง นำมาตกผลึกใน ethanol หลาย ๆ ครั้ง จะได้ผลึกสีขาวหนัก (70 กรัม, 62.9 %) mp. 83-85°C (lit.⁽¹⁶⁾ mp. 83-84°C) IR ν_{max} (nujol) 1680 (C=O) cm^{-1} (ภาพที่ 3.19) UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 224, 290 nm

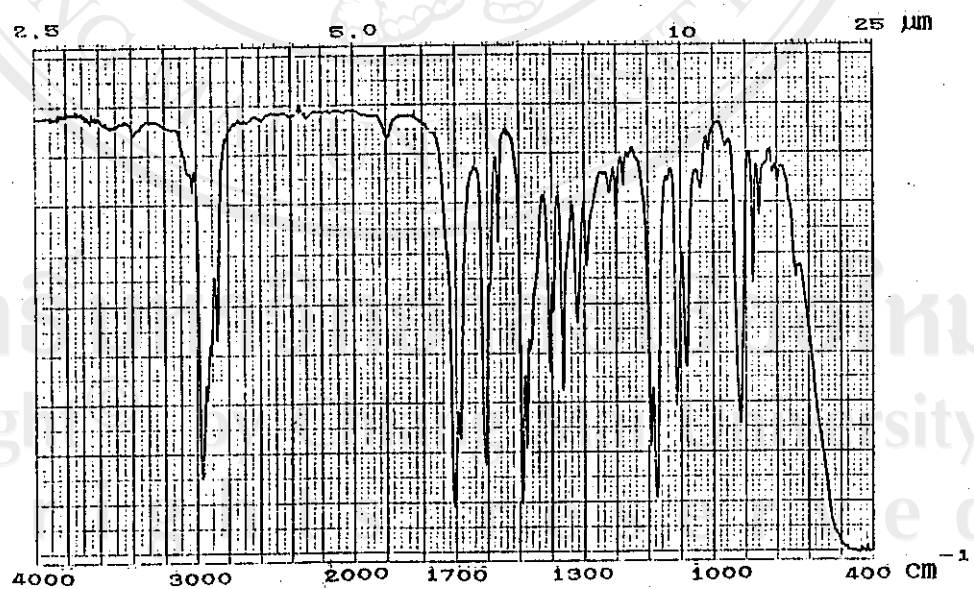
3.2.20 การเตรียม 4-chlorobenzyl pinacolone⁽¹⁶⁾



ผสม Raney Ni (3 กรัม) ลงในสารละลาย 4-chlorobenzal pinacolone (11.13 กรัม, 0.05 โมล) ใน ethyl acetate (63 มล.) คนอย่างแรง ตลอดเวลาที่ผ่านมา hydrogen gas (1151 มล.) ลงไป กรองตะกอนสีขาวออก นำสารละลายไประเหย solvent ออกภายใต้ความดัน ทั้งค้างคืนไว้จะได้ผลึก นำมาตกผลึกใหม่หลาย ๆ ครั้งใน ethyl acetate จะได้ผลึกสีขาวหนัก (10.5 กรัม, 93.5 %) mp. 65-70°C IR ν_{max} (neat) 1708 (C=O) cm^{-1} (ภาพที่ 3.20) UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 225 nm

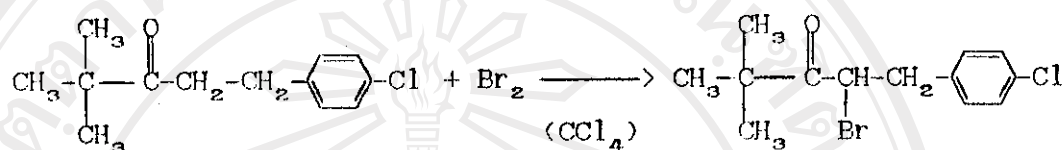


ภาพที่ 3.19 แสดง IR-spectrum ของ 4-chlorobenzal pinacolone



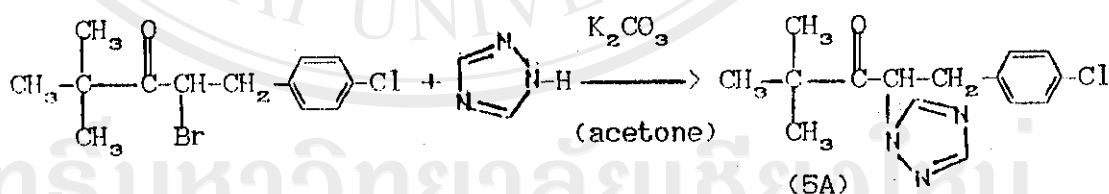
ภาพที่ 3.20 แสดง IR-spectrum ของ 4-chlorobenzyl pinacolone

3.2.21 การเตรียม 1-(4-chlorophenyl)-2-bromo-4,4-dimethyl pentan-3-one

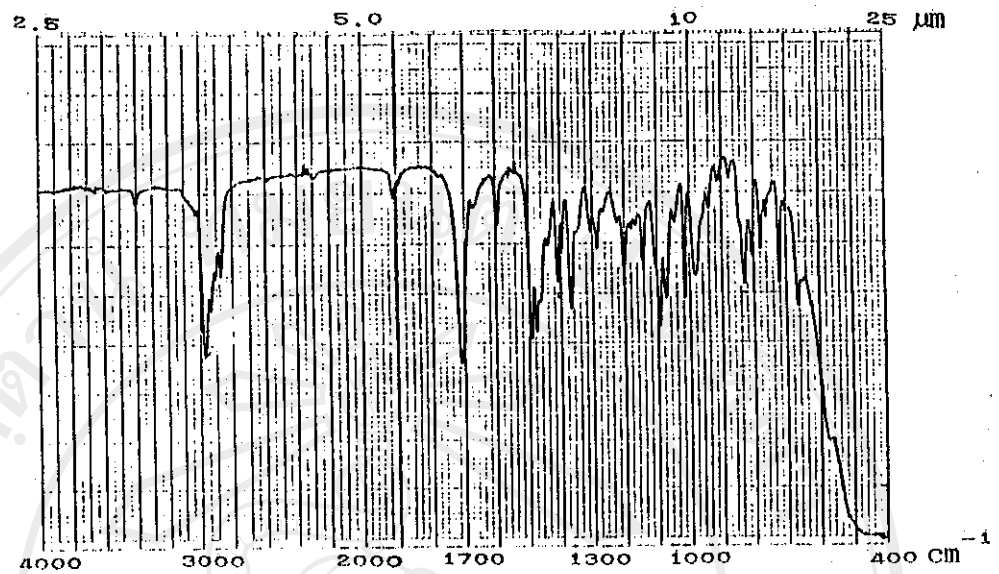


เติมสารละลาย bromine 8 กรัม ใน CCl_4 20 มล. (20.3076 มล., 0.045 โมล) ลงในสารละลาย 4-chlorobenzyl pinacolone (10.2 กรัม, 0.045 โมล) ใน CCl_4 (73 มล.) ที่ลดหยดที่อุณหภูมิประมาณ 5°C ทำเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.2.16 จะได้ผลึก นำมาตกผลึกใหม่หลาย ๆ ครั้งในที่เย็น ได้ผลึกสีหนัก (9.3 กรัม, 67.47 %) mp. $118-121^\circ\text{C}$ IR ν_{max} (neat) $1715 (\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$ (ภาพที่ 3.21)

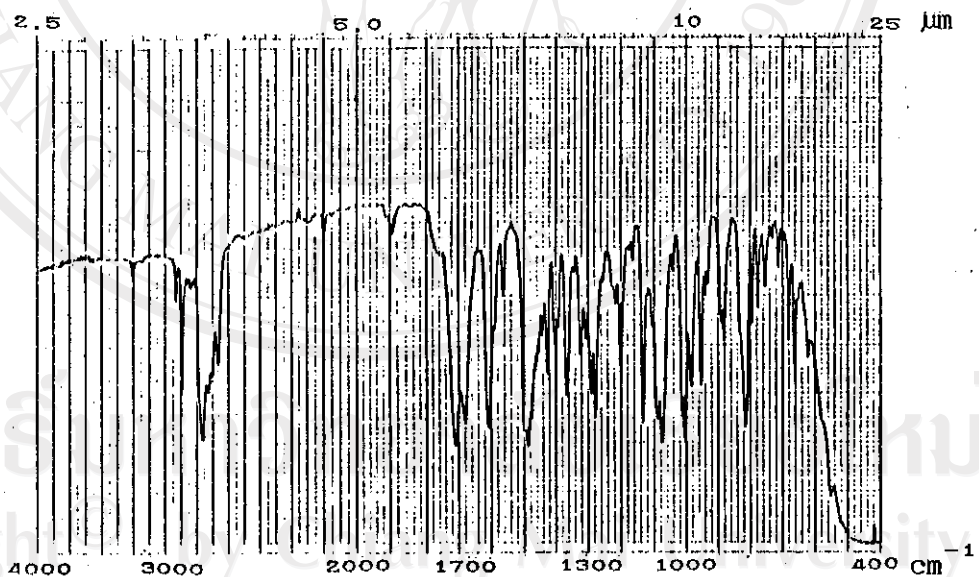
3.2.22 การเตรียม α -(p-chlorophenyl)- α -(1,2,4-triazol-1-yl) pinacolone (5A)



reflux ของผสมระหว่างสารละลาย 1-(4-chlorophenyl)-2-bromo-4,4-dimethylpentan-3-one (2.07 กรัม, 0.0068 โมล) ใน acetone (30 มล.) ; K_2CO_3 (1.56 กรัม) และ 1,2,4-triazol (0.51 กรัม, 0.0073 โมล) เป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง ทำเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.2.17 จะได้ผลึกสีเหลืองอ่อน mp. $91-96^\circ\text{C}$ นำมาทดสอบ TLC ได้สารจุดเดียว IR ν_{max} (neat) $1710 (\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$ (ภาพที่ 3.22)

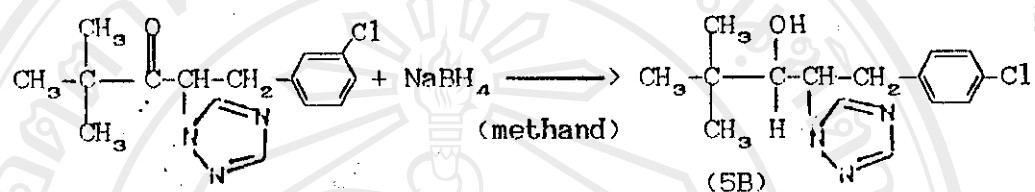


ภาพที่ 3.21 แสดง IR-spectrum ของ 1-(4'-chlorophenyl)-2-bromo-4,4-dimethylpentan-3-one

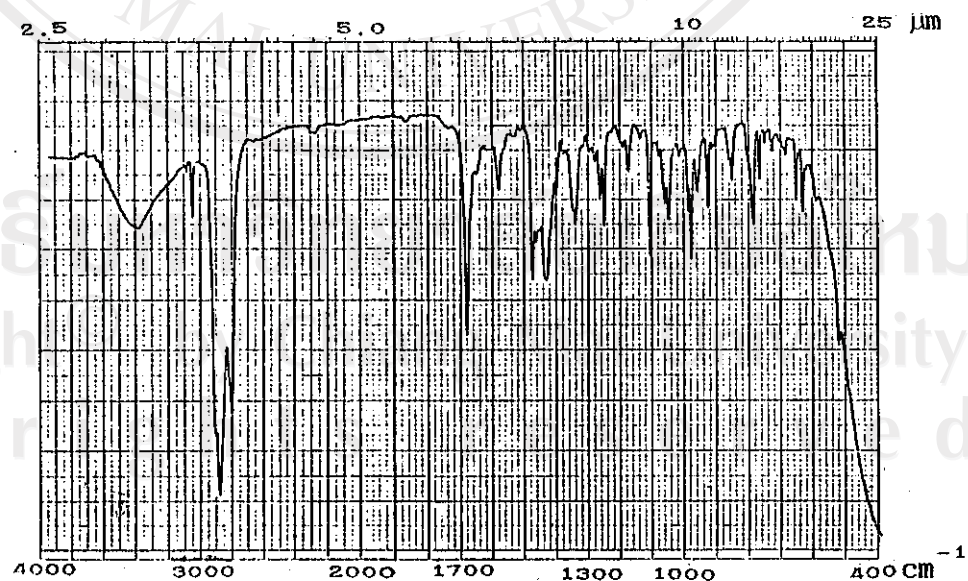


ภาพที่ 3.22 แสดง IR-spectrum ของ α -(p-chlorophenyl)- α -(1,2,4-triazol-1-yl) pinacolone

3.2.23 การเตรียม 1-(4'-chlorophenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)
-4,4-dimethylpentan-3-ol (5B)

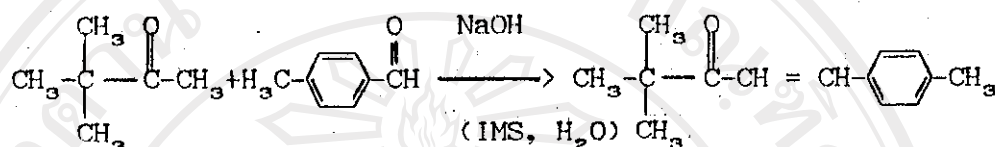


reflux ของผสมระหว่างสารละลาย α -(p-chlorophenyl)- α -(1,2,4-triazol-1-yl) pinacolone (0.29 กรัม, 0.000995 โมล) ใน methanol (3 มล.) และ NaBH_4 (0.03899 กรัม, 0.0010 โมล) เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง ทำเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.2.3 จะได้ผลึกสีขาว นำมาตกผลึกใหม่หลาย ๆ ครั้ง ใน ethanol จะได้ผลึกสีขาว ของ 1-(4'-chlorophenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethylpentan-3-ol (0.20 กรัม, 95.29 %) mp. 142-148°C นำมาทดสอบความบริสุทธิ์อีกครั้งด้วย TLC ให้สาร จุดเดียว IR ν_{max} (neat) 1100 (C-O) ; 3400 (O-H) cm^{-1} (ภาพที่ 3.23)



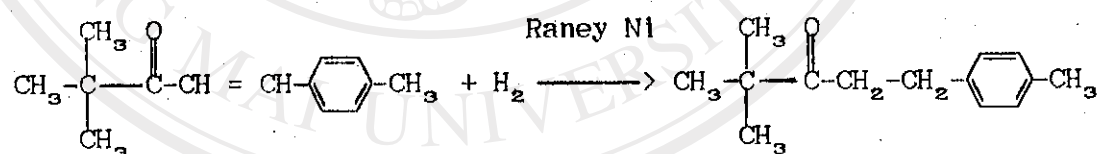
ภาพที่ 3.23 แสดง IR-spectrum ของ 1-(4'-chlorophenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethylpentan-3-ol

3.2.24 การเตรียม 4-methylbenzal pinacolone

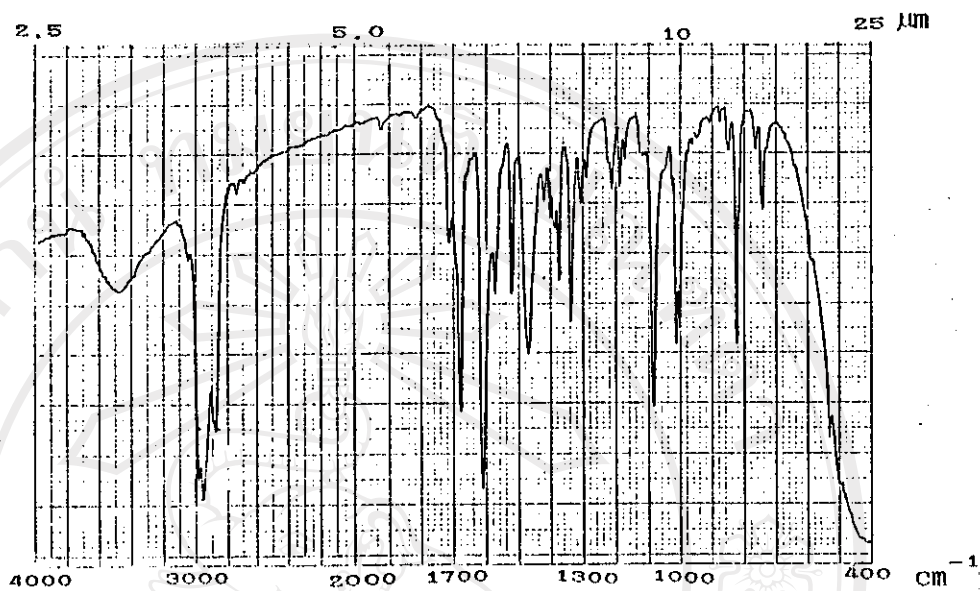


เติมสารละลาย Sodium hydroxide (13 กรัม, 0.325 โมล) ในน้ำ (35 มล.) และ IMS (75 มล.) ลงในสารละลาย p-methyl benzaldehyde (39.46 มล., 0.33 โมล) และ pinacolone (40.8 มล.) ที่ละลายพร้อมกับคนที่อุณหภูมิเย็น ทำเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.2.9 จะได้ผลึกสีเขียวย่น (47 กรัม 69.8 %) mp. 74-79°C IR ν_{max} (neat) 1680 (C=O) cm^{-1} (ภาพที่ 3.24) UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 228, 300 nm

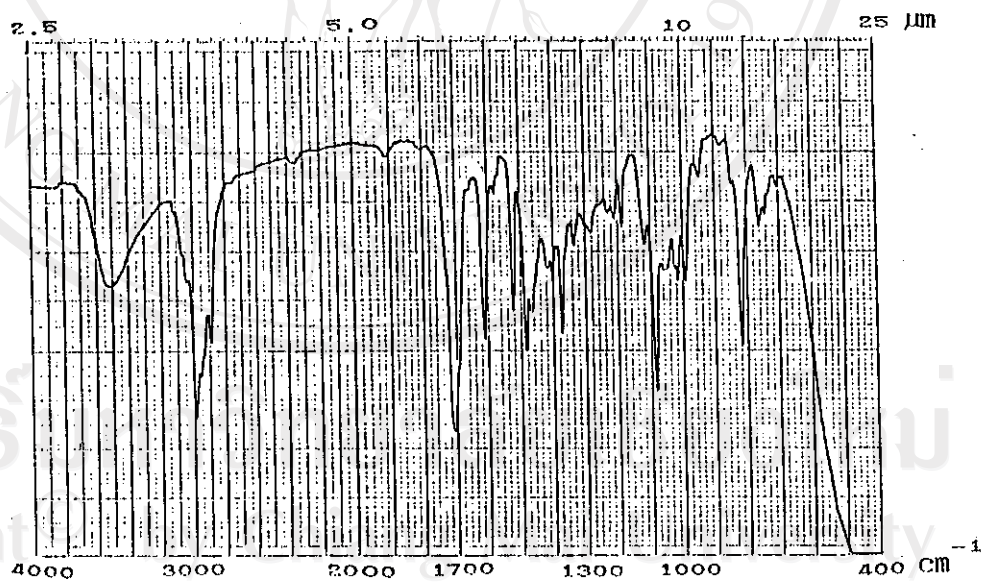
3.2.25 การเตรียม 4-methylbenzyl pinacolone



ผสม Raney Ni (3 กรัม) ลงในสารละลาย 4-methylbenzal pinacolone (30.3 กรัม, 0.15 โมล) ใน ethyl acetate (65 มล.) คนอย่างแรง ตลอดเวลาที่ผ่าน hydrogen gas (3454.5 มล.) ลงไป ทำเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.2.4 จะได้ของเหลวสีเหลือง (25 กรัม, 81.6 %) ทดสอบความบริสุทธิ์ด้วย TLC ได้ 1 จุด IR ν_{max} (neat) 1710 (C=O) cm^{-1} (ภาพที่ 3.25) UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 228 nm

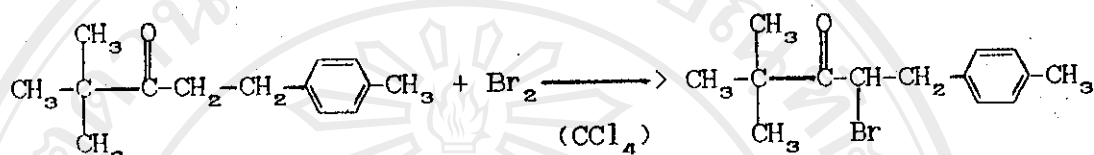


ภาพที่ 3.24 แสดง IR-spectrum ของ 4-methylbenzal pinacolone



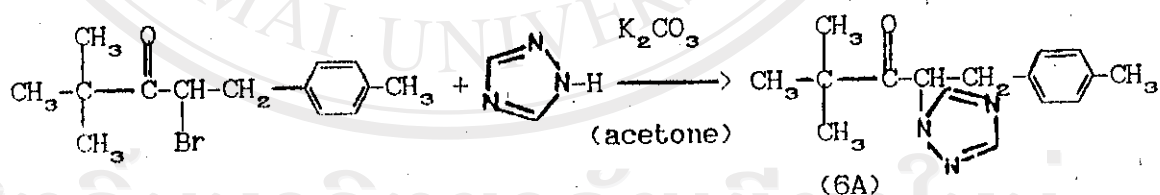
ภาพที่ 3.25 แสดง IR-spectrum ของ 4-methylbenzyl pinacolone

3.2.26 การเตรียม 1-(4'-methylphenyl)-2-bromo-4,4-dimethyl
pentan-3-one

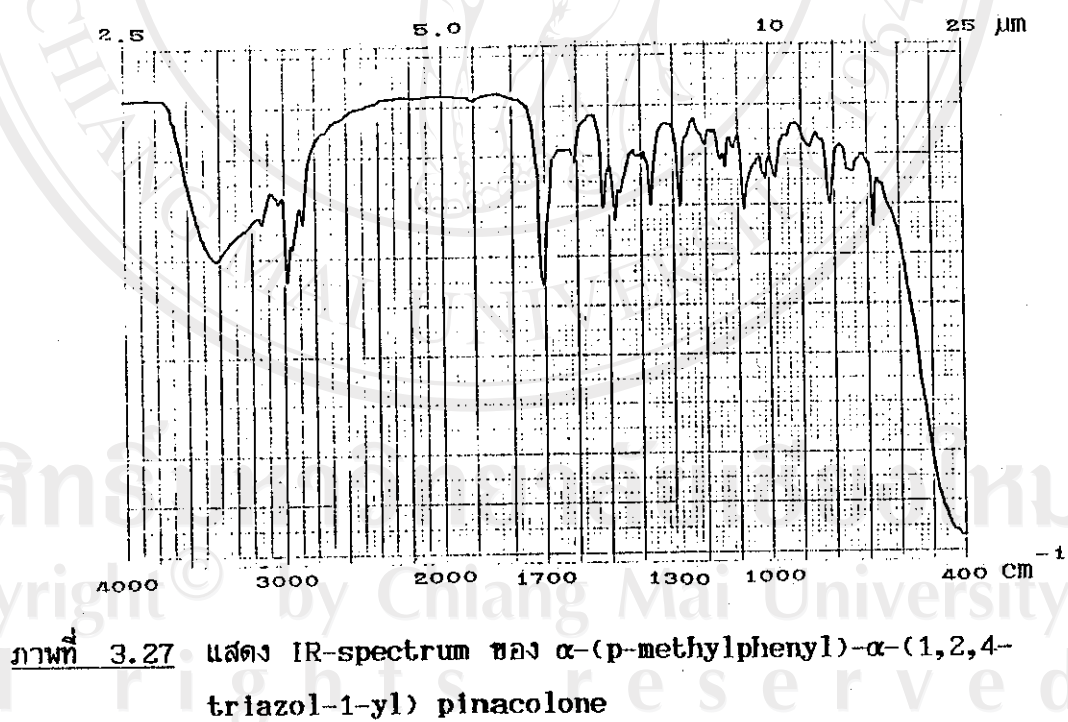
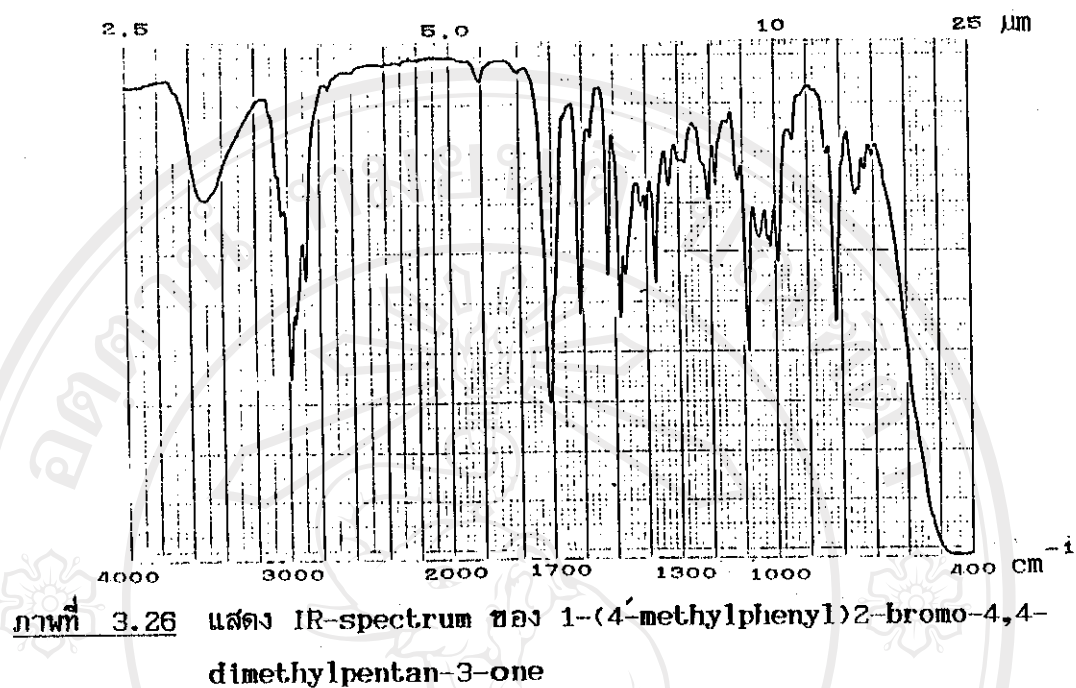


เติมสารละลาย Bromine 8 กรัม ใน CCl_4 20 มล. (29 มล., 0.0642 โมล) ลงในสารละลาย 4-methyl benzyl pinacolone (13 กรัม, 0.0637 โมล) ใน CCl_4 (80 มล.) ที่ละลายที่อุณหภูมิประมาณ 41°C ทำเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.2.1 จะได้น้ำมันของ 1-(4'-methylphenyl)-2-bromo-4,4-dimethyl pentan-3-one นำมาทดสอบความบริสุทธิ์อีกครั้งด้วย TLC ได้สารจุดเดียว IR ν_{max} (neat) $1710 (\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$ (ภาพที่ 3.26)

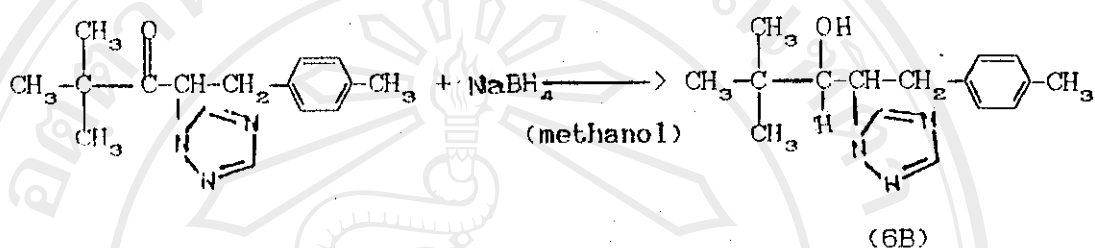
3.2.27 การเตรียม α -(p-methylphenyl)- α -(1,2,4-triazol-1-yl)
pinacolone (6A)



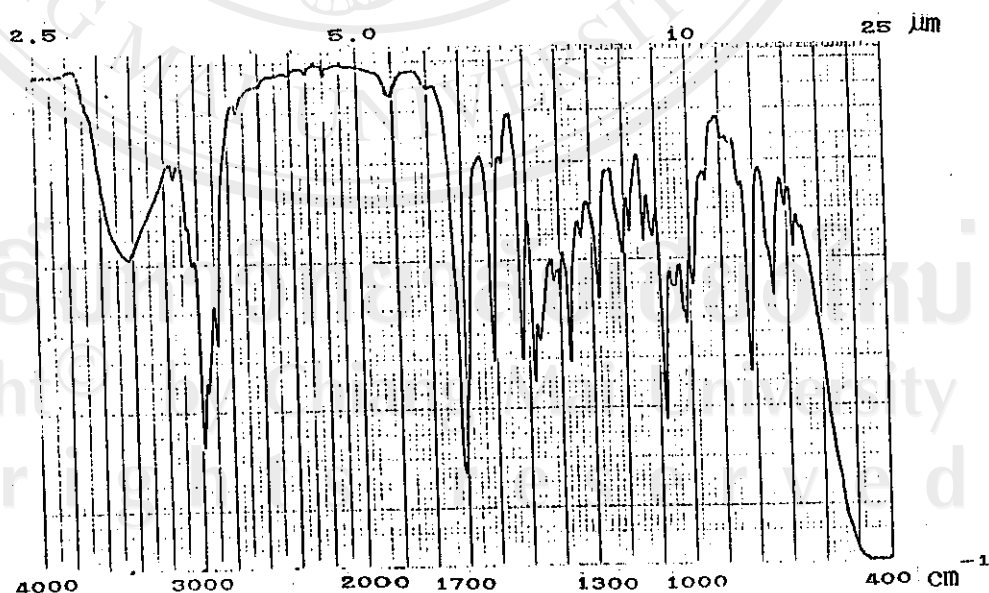
reflux ของผสมระหว่างสารละลาย 1-(4'-methylphenyl)-2-bromo-4,4-dimethylpentan-3-one (9 กรัม, 0.0319 โมล) ใน acetone (75 มล.) ; K_2CO_3 (4.4105 กรัม) และ 1,2,4-triazol เป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง ทำเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.2.2 จะได้ของเหลวของ α -(p-methylphenyl)- α -(1,2,4-triazol-1-yl) pinacolone (8 กรัม, 92.5 %) นำมาทดสอบความบริสุทธิ์อีกครั้งด้วย TLC ได้สารจุดเดียว IR ν_{max} (neat) $1710 (\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$ (ภาพที่ 3.27)



3.2.28 การเตรียม 1-(4'-methylphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethylpentan-3-ol (6B)



reflux ของผสมระหว่างสารละลาย α -(p-methylphenyl)- α -(1,2,4-triazol-1-yl) pinacolone (8 กรัม, 0.0295 โมล) ใน methanol (80 มล.) และ NaBH_4 (1.1168 กรัม) เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง ทำเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.2.8 จะได้ของเหลวของ 1-(4'-methylphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethylpentan-3-ol นำมาทดสอบความบริสุทธิ์อีกครั้งด้วย TLC ให้สารจุดเดียว IR ν_{max} (neat) 1100 (C-O) ; 3420 (O-H) cm^{-1} (ภาพที่ 3.28)



ภาพที่ 3.28 แสดง IR-spectrum ของ 1-(4'-methylphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethylpentan-3-ol

3.3 การทดลองการชลอการเจริญเติบโตของต้นถั่ว (19, 20)

นำถั่วเขียวประมาณ 8 เมล็ด มาแช่น้ำไว้ประมาณ 20 ชั่วโมง นำมาเพาะในจานเพาะ (เส้นผ่าศูนย์กลาง 4 นิ้ว) โดยฝังให้เมล็ดถั่วอยู่ลึกลงไปประมาณ 1/2-1 ซม. ทิ้งให้เจริญ 1 วัน จากนั้นฉีดสารละลายสังเคราะห์ที่ต้องการศึกษาให้ทั่วดิน โดยฉีดจานละ 10 มล.

สารสังเคราะห์ที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นประมาณ 5000 ppm หรือสาร 0.05 กรัม และ acetone 1 มล. เติมน้ำจนครบ 10 มล.

สังเกตการเจริญเติบโตทุก ๆ ส่วนของต้นถั่ว และความสามารถในการชลอการเจริญเติบโตโดยเปรียบเทียบกับ control*

ลำดับความสามารถในการชลอการเจริญเติบโตของต้นถั่วเทียบกับ Standard** ที่มีเปอร์เซ็นต์การเจริญเติบโตต่ำสุด

การดูแลรักษาและบันทึกผล

นำจานเพาะถั่วไปตั้งทิ้งไว้ในที่มืด รดน้ำ และวัดความยาวของต้นทุกวัน เป็นเวลา 1 อาทิตย์

ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 3.1, 3.2, 3.3 และ 3.4 ซึ่งพอจะสรุปได้ว่าเมื่อ R เป็น benzyl หรือ chlorobenzyl จะมีแนวโน้มให้เปอร์เซ็นต์การชลอสูง แต่ถ้า R เป็นหมู่อื่น ๆ จะมีผลน้อย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright © by Chiang Mai University

All Rights Reserved

* กลุ่มของต้นถั่วที่ใช้เป็นตัวแทนควบคุมในการทดลอง

** กลุ่มของต้นถั่วที่มีการเจริญเติบโตต่ำสุดเมื่อเทียบกับกลุ่มอื่น ๆ

ตารางที่ 3.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสารหล่อการเจริญเติบโตกับการงอกของต้น
ถั่วเขียวเมื่อเวลาผ่านไป

เวลาที่ผ่านมา No.สาร (วัน)	ความยาวเฉลี่ยของต้นถั่ว (cm)					
	1	2	3	4	5	6
1A	0.5	5	11	15	16	20
1B	0.5	4.5	8	15	20	22
2A	0.5	2	6.5	13	14	16
2B	0.5	1.5	2	2.5	3	3.5
3A	0.5	1	1	1.5	1.7	2
3B	0.5	1.5	2	3.5	5	5.5
4A	0.5	1.7	2.5	3.5	4	6.5
4B	0.5	1	1.5	2	2.5	3
5A	0.5	2.2	8	11	14	15
5B	0.5	1	1.2	1.5	2.5	2.5
6A	0.5	1	4.5	9	14	16
6B	0.5	4.5	9	15	17	18
Control	0.5	4	12	19	21	22

ตารางที่ 3.2 แสดงลำดับหมายเลขชื่อสารและเปอร์เซ็นต์การกลั่นการเจริญเติบโต

หมายเลข	ชื่อสาร	เปอร์เซ็นต์การกลั่น
No. 1A	α -(1,2,4-triazol-1-yl) pinacolone	10
No. 1B	1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dimethyl butan-2-ol	0
No. 2A	α -methyl- α -(1,2,4-triazol-1-yl) pinacolone	30
No. 2B	2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethyl pentan-3-ol	92.5
No. 3A	α -benzyl- α -(1,2,4-triazol-1-yl) pinacolone	100
No. 3B	1-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl) dimethylpentan-3-ol	82.5
No. 4A	α -(O-chlorobenzyl)- α -(1,2,4-triazol-1-yl) pinacolone	77.5
No. 4B	1-(2-chlorophenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethylpentan-3-ol	95
No. 5A	α -(p-chlorobenzyl)- α -(1,2,4-triazol-1-yl) pinacolone	35
No. 5B	1-(4-chlorophenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethylpentan-3-ol	97.5
No. 6A	α -(p-methylbenzyl)- α -(1,2,4-triazol-1-yl) pinacolone	30
No. 6B	1-(4-methylphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethylpentan-3-ol	20

หมายเหตุ. - ความยาว เป็นความยาวเฉลี่ยของถั่ว 7 ต้นในจานเพาะ โดยวัดเป็นเวลา 7 วัน การวัดความยาววัดจาก epicotyl ส่วนที่ติดกับใบเลี้ยงจนถึง โคนราก

$$\% \text{ การชลอ} = \frac{(\text{ความยาวเฉลี่ย Control} - \text{ความยาวเฉลี่ย Sample}) \times 100}{(\text{ความยาวเฉลี่ย Control} - \text{ความยาวเฉลี่ย Standard})}$$

สัญลักษณ์ที่ใช้แทนการเจริญและความสมบูรณ์ของต้น

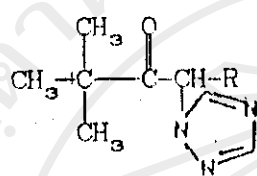
*ต้นสมบูรณ์มาก	ลำต้นอ้วน
**ต้นสมบูรณ์มาก	ปลาย hypocotyl อ้วน
***ต้นสมบูรณ์	เจริญปกติ
****ต้นสมบูรณ์	ลำต้นอ้วน ขอบปลายใบมีสีน้ำตาลไหม้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

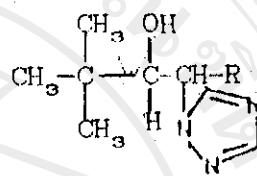
Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

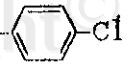
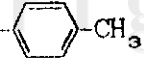
ตารางที่ 3.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการชลอการเจริญเติบโตของและอนุพันธ์กับ
ความสมบูรณ์ในแต่ละส่วนของต้นถั่ว



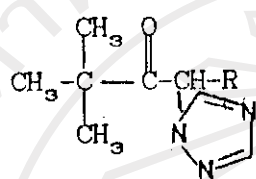
(A)



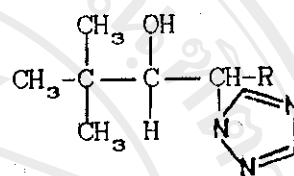
(B)

R	(A)	(B)
	ความสมบูรณ์ของลำต้น ราก epicotyl และ hypocotyl	ความสมบูรณ์ของลำต้น ราก epicotyl และ hypocotyl
-H	***	***
-CH ₃	***	*
-CH ₂ - 	*	*
-CH ₂ - 	**	*
-CH ₂ - 	***	*
-CH ₂ - 	***	***

ตารางที่ 3.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสารลดการเจริญเติบโตและอนุพันธ์กับ
เปอร์เซ็นต์การลดความสามารถในการลดการเจริญ



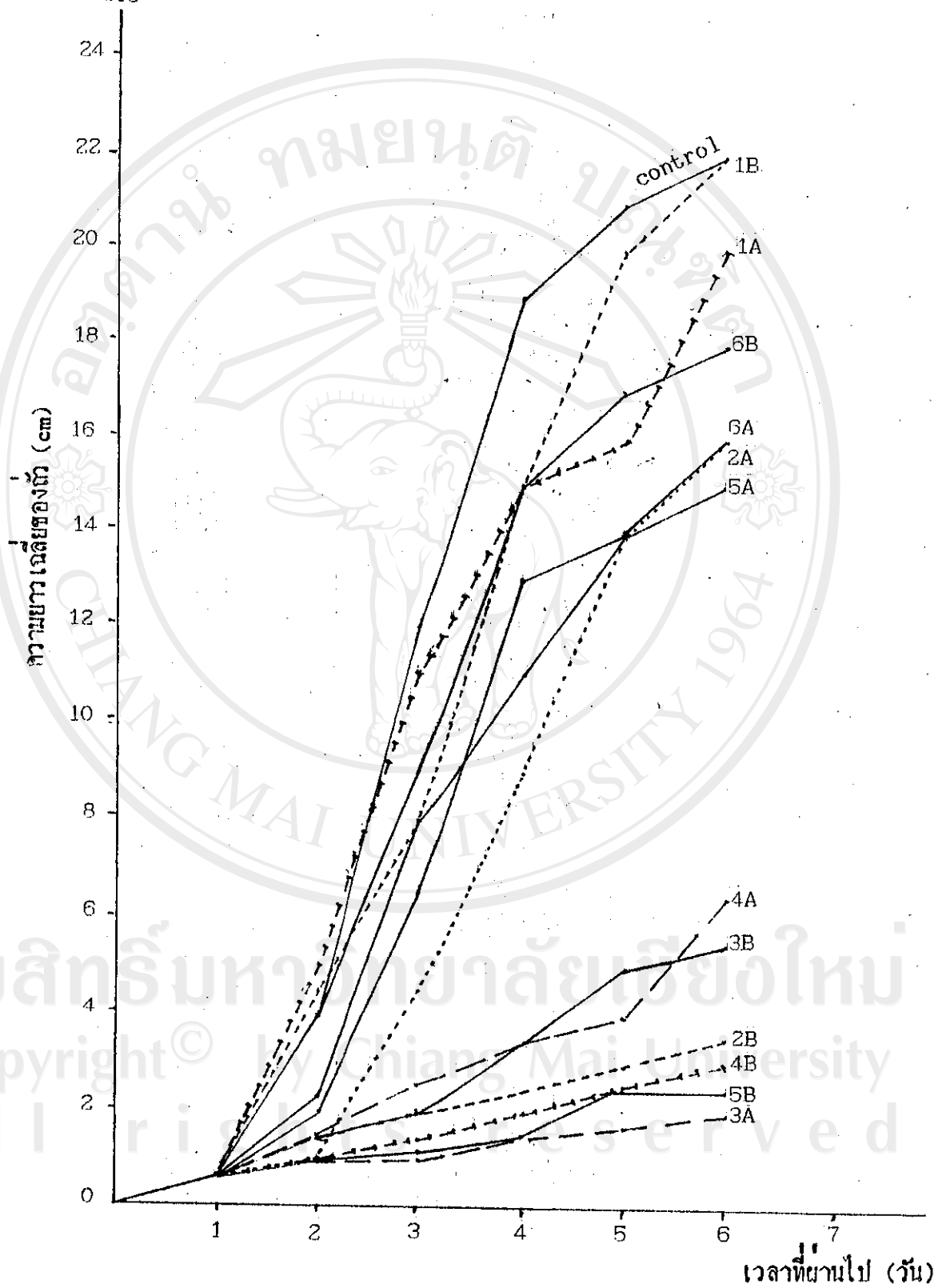
(A)



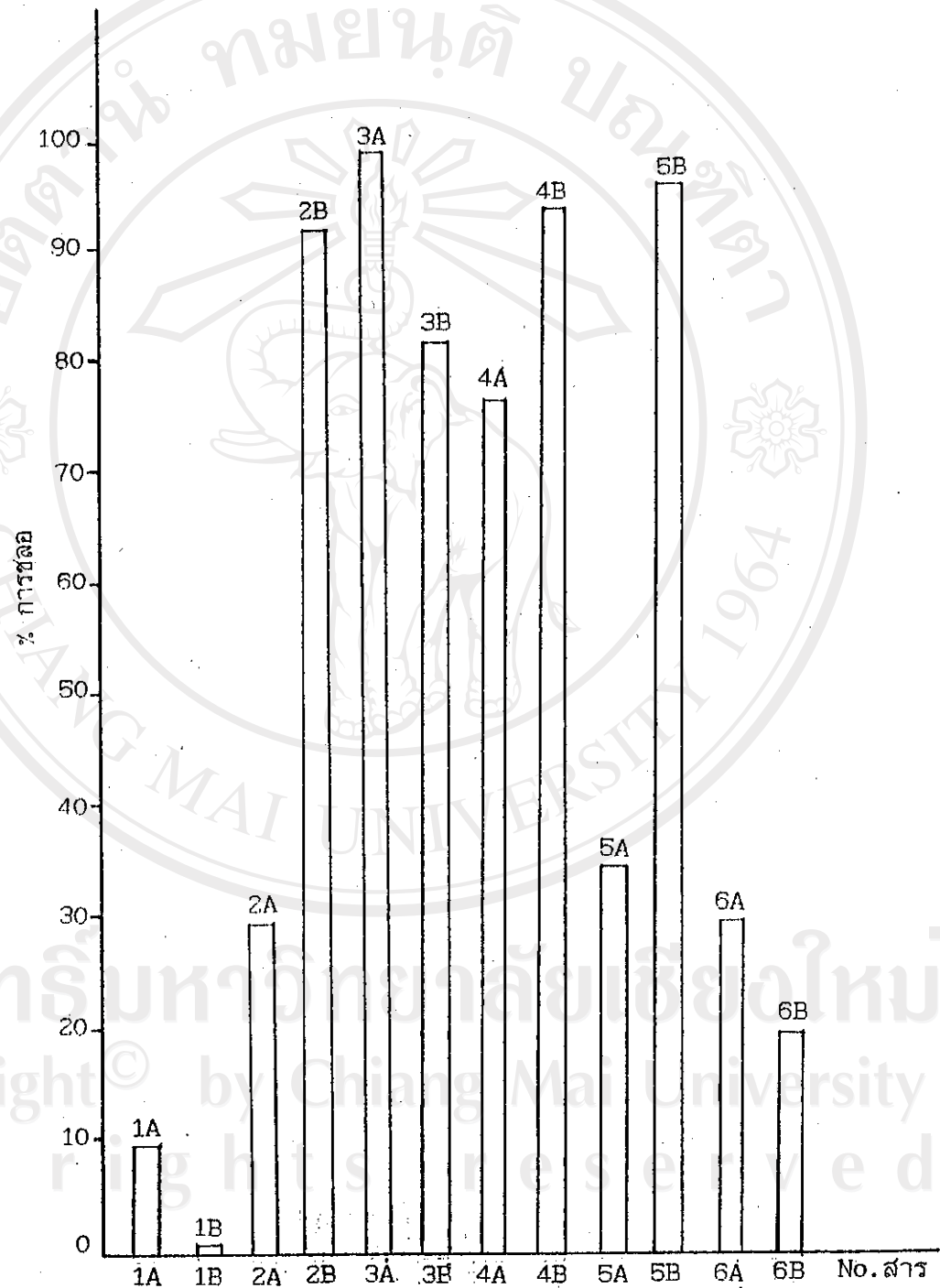
(B)

R	(A)		(B)	
	ความยาว (cm)	% การลด	ความยาว (cm)	% การลด
-H	20	10	22	0
-CH ₃	16	30	3.5	92.5
(benzyl)	2	100	5.5	82.5
(o-chlorobenzyl)	6.5	77.5	3	95
(p-chlorobenzyl)	15	35	2.5	97.5
(p-methylbenzyl)	16	30	18	20

	ความยาว (cm)	% การลด
Control	22	0
Standard	2	100



ภาพที่ 3.29 กราฟเส้นแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการชลอการเจริญเติบโตของสารแต่ละชนิดกับเวลาที่ผ่านไป



ภาพที่ 3.30 กราฟแท่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ในการชดการเจริญเติบโตของสารแต่ละชนิด