



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال نهم، شماره‌ی ۳۶
پاییز ۱۳۹۷، صفحات ۲۹-۳۵

سنتز ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزو [a,j] زانتن‌ها در حضور گوانیدینیوم کلرید به عنوان یک کاتالیزور آلی در شرایط بدون حلال

مهدیه صادق پور

گروه شیمی، واحد تاکستان، دانشگاه آزاد اسلامی، تاکستان، ایران

Email: m.sadeghpour@tiau.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، سنتز ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزو [a,j] زانتن‌ها با استفاده از یک روش ساده، مناسب و دوستدار محیط‌زیست انجام شده است. این واکنش از تراکم تک مرحله‌ای ۲-نفتول با آلدئیدهای آروماتیک در شرایط بدون حلال و در حضور کاتالیزور آلی گوانیدینیوم کلرید انجام می‌شود. از مزایای این واکنش می‌توان به تمیزی آن، زمان کوتاه واکنش، بازده بالای محصولات، روش ساده سنتز محصولات اشاره نمود. همچنین محصولات بدون استفاده از روش‌های کروماتوگرافی، خالص‌سازی می‌شوند.

کلیدواژه: زانتن، گوانیدینیوم کلرید، نفتول، آلدئید.

مقدمه

در این مقاله سنتز زانتن‌ها با استفاده از یک واکنش تک مرحله‌ای چندجزئی و سبز انجام خواهد شد. این واکنش تک مرحله‌ای، در شرایط بدون حلال بین ۲- نفتول و آلدئیدهای آروماتیک در حضور گوانیدینیوم کلرید به- عنوان کاتالیزور آلی انجام شده است. سنتز مشتقات بنزوزانتن کاتالیز شده با گوانیدینیوم کلرید، قبلاً گزارش نشده است.

مواد و روش‌ها

تمام مواد مورد استفاده در واکنش، از شرکت مرک تهیه شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نقطه‌ی ذوب با استفاده از دستگاه الکتروترمال مدل ۹۱۰۰ اندازه‌گیری شده است. برای انجام طیف سنجی FT-IR از دستگاه اسپکتروفوتومتر Shimadzu 4300 استفاده شده است. طیف $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ در حلال DMSO-d_6 و با استفاده از دستگاه Bruker DRX-500 Avance گرفته شده است. جابجایی شیمیایی (δ) به صورت ppm (قسمت در میلیون) نشان داده شده است.

- روش عمومی سنتز ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزو[a,j] زانتن‌ها ۳

به مخلوطی از آلدئید (یک میلی‌مول) و ۲-نفتول (۲ میلی‌مول)، گوانیدینیوم کلرید ۱۰٪ مولی اضافه شد مخلوط واکنش در حمام روغن با دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و در مدت زمان‌های معین که در جدول ۱ نشان داده شده است، هم‌زده شد. پایان واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) مشخص شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد شد و به آن اتانول (۵ میلی‌لیتر) اضافه شد تا محصول جامد رسوب کند. رسوبات صاف شد و پس از شسته شدن توسط اتانول سرد، رسوبات خشک شد. بررسی TLC محصولات نشان داد که این ترکیبات خالص هستند.

سنتز زانتن‌ها یکی از واکنش‌های مهم در شیمی آلی می‌باشد. این ترکیبات دارای خواص بیولوژیکی و دارویی زیادی هستند. از این ترکیبات به‌عنوان باکتری‌کش در کشاورزی استفاده می‌شود [۱]. همچنین این مواد می‌توانند به عنوان مواد ضد آتش [۲] و آنتی‌ویروس [۳] به‌کار روند. از این مواد به‌عنوان رنگدانه هم استفاده می‌شود [۴]. همچنین زانتن‌ها می‌توانند به‌عنوان مواد فلورسانت در هنگام مشاهده مولکول‌های زیستی بکار روند [۵] و یا در تکنیک‌های مربوط به لیزر استفاده شوند [۶]. سنتز بنزوزانتن‌ها با روش‌های مختلف انجام شده است. در این روش‌ها، تراکم ۲- نفتول با آلدئیدهای مختلف در حضور انواع کاتالیزورها مانند سولفامیک اسید [۷]، پاراتولون- سولفونیک اسید [۸]، ید [۹]، سیلیکاسولفوریک اسید [۱۰]، یورویوم تریفلات [۱۱]، مایعات یونی اسیدی [۱۲]، اسیدگزالیک [۱۳]، $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ [۱۴]، $\text{Sc}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_8\text{F}_{17})_2]_3$ [۱۵]، $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$ [۱۶]، $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ [۱۷]، BiCl_3 [۱۸]، Amberlyst-15 [۱۹]، $\text{HBF}_4\text{-SiO}_2$ [۲۰]، سیانوریک کلرید [۲۱]، برمیدلیتیم [۲۲] و CoPy_2Cl_2 [۲۳] انجام شده است. بازده بعضی از این روش‌ها بالا است. اما تعدادی از آن‌ها دارای معایبی مانند سختی شرایط واکنش و زمان طولانی هستند و نیاز به ابزارها و کاتالیزورهای ویژه دارند. بنابراین بهتر است که از روش‌های ساده‌تر و ملایم‌تر و دوستدار محیط زیست برای سنتز زانتن‌ها استفاده شود. جدیداً نمک‌های گوانیدینیوم به‌عنوان کاتالیزورهای انتقال فاز در واکنش‌های افزایشی نیتروآلکان‌ها و انون‌ها به‌کار برده شده است [۲۴]. این کاتالیزور آلی با مواد مختلف برهمکنش می‌نماید و از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی و یا زوج یون، هسته‌دوست‌ها و الکترون‌دوست‌ها را فعال می‌کند. همچنین ممکن است گوانیدینیوم کلرید با مواد مختلف پیوند قوی‌تر از نوع کوالانسی را ایجاد نماید.

۱۴- (۱۴-بنزو [a,j] دی بنزو [a,j] زانتن (۳g) - (۱۴-بنزو [a,j] دی بنزو [a,j] زانتن (۳g)

IR (KBr): ۳۰۵۰, ۱۵۹۲, ۱۴۳۲, ۱۲۴۵ (C-O-C) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (۴۰۰ MHz, DMSO- d_6): $\delta = 6/92$ (s, ۱H, methine-H), ۷/۰۷-۸/۴۲ (m, ۱۵H, Ar-H).

۱۴- (۳-نیترو فنیل) - (۱۴-بنزو [a,j] دی بنزو [a,j] زانتن (۳h)

IR (KBr): ۳۰۲۱, ۱۶۲۴, ۱۵۸۸, ۱۳۹۵, ۱۲۴۲ (C-O-C), ۹۵۸, ۸۰۹, ۷۴۰ cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (۴۰۰ MHz, DMSO- d_6): $\delta = 6/97$ (s, ۱H, methine-H), ۷/۴۷-۸/۷۶ (m, ۱۶H, Ar-H).

۱۴- (۴-نیترو فنیل) - (۱۴-بنزو [a,j] دی بنزو [a,j] زانتن (۳i)

IR (KBr): ۳۰۶۲, ۱۵۹۳, ۱۵۱۴, ۱۳۴۱, ۱۲۴۲ (C-O-C), ۸۲۲, ۷۴۰ cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (۴۰۰ MHz, DMSO- d_6): $\delta = 6/93$ (s, ۱H, methine-H), ۷/۴۷-۸/۷۰ (m, ۱۶H, Ar-H).

۱۴- (۴-برمو فنیل) - (۱۴-بنزو [a,j] دی بنزو [a,j] زانتن (۳j)

IR (KBr): ۳۰۷۲, ۱۵۸۸, ۱۳۴۳, ۱۲۴۸ (C-O-C) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (۴۰۰ MHz, DMSO- d_6): $\delta = 6/75$ (s, ۱H, methine-H), ۷/۳۴-۸/۶۸ (m, ۱۶H, Ar-H).

۱۴- (۲-کلرو فنیل) - (۱۴-بنزو [a,j] دی بنزو [a,j] زانتن (۳k)

IR (KBr): ۳۰۴۹, ۱۵۹۹, ۱۵۶۹, ۱۳۹۴, ۱۲۳۶ (C-O-C) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (۴۰۰ MHz, DMSO- d_6): $\delta = 4/50$ (s, ۲H, CH_2), ۷/۴۴-۸/۳۳ (m, ۱۲H, Ar-H).

۱۴- (۲-کلرو فنیل) - (۱۴-بنزو [a,j] دی بنزو [a,j] زانتن (۳l)

IR (KBr): ۳۰۵۶, ۱۵۹۳, ۱۵۲۹, ۱۳۵۰, ۱۲۴۸ (C-O-C) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (۴۰۰ MHz, DMSO- d_6): $\delta = 6/90$ (s, ۱H, methine-H), ۷/۴۹-۸/۷۰ (m, ۱۵H, Ar-H).

۱۴- (۱۴-بنزو [a,j] دی بنزو [a,j] زانتن (۳a)

IR (KBr): ۳۰۱۹, ۱۵۸۷, ۱۵۰۹, ۱۳۹۷, ۱۲۴۷ (C-O-C) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (۴۰۰ MHz, DMSO- d_6): $\delta = 6/72$ (s, ۱H, methine-H), ۶/۹۸-۸/۶۹ (m, ۱۷H, Ar-H).

۱۴- (۴-متوکسی فنیل) - (۱۴-بنزو [a,j] دی بنزو [a,j] زانتن (۳b)

IR (KBr): ۳۰۰۵, ۱۵۹۲, ۱۵۰۸, ۱۳۹۵, ۱۲۴۴ (C-O-C) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (۴۰۰ MHz, DMSO- d_6): $\delta = 3/55$ (s, ۳H, CH_3), ۶/۶۶ (s, ۱H, methine-H), ۶/۶۹-۸/۶۷ (m, ۱۶H, Ar-H).

۱۴- (۴-متیل فنیل) - (۱۴-بنزو [a,j] دی بنزو [a,j] زانتن (۳c)

IR (KBr): ۳۰۲۱, ۱۵۸۸, ۱۵۰۹, ۱۳۹۵, ۱۲۴۲ (C-O-C) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (۴۰۰ MHz, DMSO- d_6): $\delta = 2/05$ (s, ۳H, CH_3), ۶/۶۶ (s, ۱H, methine-H), ۸/۶۶-۶/۹۲ (m, ۱۶H, Ar-H).

۱۴- (۴-فلوئورو فنیل) - (۱۴-بنزو [a,j] دی بنزو [a,j] زانتن (۳d)

IR (KBr): ۳۰۳۲, ۱۵۹۰, ۱۵۰۲, ۱۳۹۵, ۱۲۴۰ (C-O-C) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (۴۰۰ MHz, DMSO- d_6): $\delta = 6/75$ (s, ۱H, methine-H), ۶/۹۶-۸/۶۹ (m, ۱۶H, Ar-H).

۱۴- (۲-کلرو فنیل) - (۱۴-بنزو [a,j] دی بنزو [a,j] زانتن (۳e)

IR (KBr): ۳۰۵۲, ۱۵۹۰, ۱۵۰۹, ۱۳۹۹, ۱۲۴۰ (C-O-C) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (۴۰۰ MHz, DMSO- d_6): $\delta = 6/75$ (s, ۱H, methine-H), ۷/۰۲-۸/۶۱ (m, ۱۶H, Ar-H).

۱۴- (۴-کلرو فنیل) - (۱۴-بنزو [a,j] دی بنزو [a,j] زانتن (۳f)

IR (KBr): ۳۰۶۶, ۱۵۸۸, ۱۵۰۹, ۱۴۸۲, ۱۳۹۷, ۱۲۴۲ (C-O-C) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (۴۰۰ MHz, DMSO- d_6): $\delta = 6/75$ (s, ۱H, methine-H), ۷/۲۰-۸/۶۷ (m, ۱۶H, Ar-H).

یافته‌ها و بحث

مشقات بنزالدئید با ۲-نفتول واکنش می‌دهند و محصولات ۳ با بازده بالا را تولید می‌کنند. با توجه به این-که گروه‌های الکترون‌دهنده می‌توانند کربوکاتیون تشکیل شده را پایدار نمایند، به نظر می‌رسد که واکنش باید در حضور آلدئیدهای دارای گروه الکترون‌دهنده ساده‌تر و بازده بالاتر انجام شود.

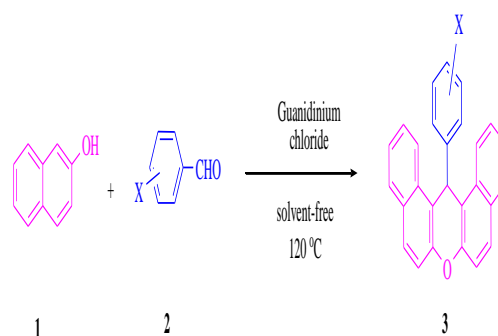
در حالی که آلدئیدهای دارای گروه الکترون‌کشنده فعال‌تر عمل می‌کنند و واکنش آن‌ها با ۲-نفتول سریع‌تر است. در مورد مکانیسم واکنش پیشنهاد می‌شود که ابتدا گوانیدینیوم کلرید از طریق پیوند هیدروژنی آلدئید را فعال می‌کند.

این ترکیب یک حلقه‌ی شش‌عضوی با اکسیژن ایجاد می‌کند. در ادامه، واکنش افزایش نوکلئوفیلی بین آلدئید متصل به کاتالیزور و ۲-نفتول انجام می‌شود و حد واسط اورتو کوئینون‌متید تشکیل می‌شود. در ادامه، این حد واسط با مولکول دوم ۲-نفتول واکنش می‌دهد و آریل متان‌بیس نفتول تشکیل می‌شود. این مولکول در حضور گوانیدینیوم کلرید آب از دست می‌دهد و محصول نهایی را تولید می‌کند.

ساختار تمام محصولات با $^1\text{H-NMR}$ ، FT-IR و نقطه‌ی ذوب مورد شناسایی قرار گرفته‌اند و نقاط ذوب آن‌ها با نقاط ذوب مقالات مقایسه شده‌اند.

در آزمایش اولیه، واکنش مدل بین ۲-نفتول (دو میلی‌مول) و بنزالدئید (یک میلی‌مول) در حضور ۱۰٪ مولی از گوانیدینیوم کلرید و در شرایط بدون حلال انجام شد تا شرایط بهینه به دست آید. این واکنش در دماهای مختلف انجام شد. بررسی‌ها نشان داد که دمای ۱۲۰ درجه سانتی-گراد بهترین بازده را ایجاد می‌کند. همچنین از مقادیر مختلف ۲، ۵، ۷، ۱۰ و ۱۵ مولی کاتالیزور در این دما استفاده شد. بررسی‌ها نشان داد که ۱۰٪ مولی از کاتالیزور، بهترین بازده را ایجاد می‌نماید. برای بررسی میزان کارایی این روش، از این شرایط بهینه در سنتز ۱۴-آریل-H۱۴-دی بنزو [a,j] زانتن‌ها بکار برده شد. در این واکنش، تراکم بین ۲-نفتول و انواع آلدئیدهای آروماتیک در حضور کاتالیزور گوانیدینیوم کلرید در شرایط بدون حلال و در دمای ۱۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد انجام شد. (شکل یک) همان‌طور که در جدول یک مشخص شده است، تمام واکنش‌ها در مدت زمان بین ۹۰-۳۰ دقیقه کامل شد.

در این واکنش، تراکم بین یک مول آلدئید و دو مول ۲-نفتول انجام شد. واکنش با حذف درون مولکولی آب بین دو گروه OH ادامه یافت و دی بنزو زانتن‌ها با بازده بالا تولید شدند.

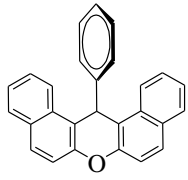
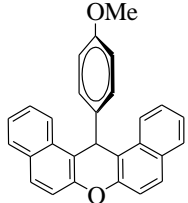
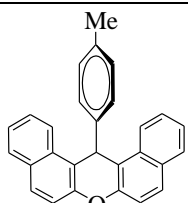
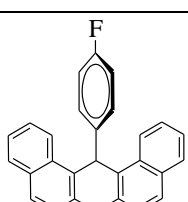
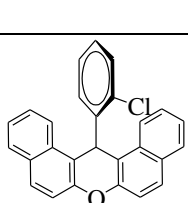
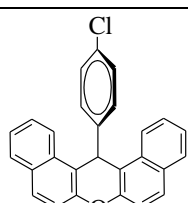
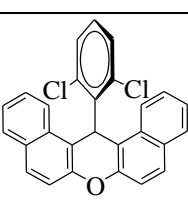


12 Examples

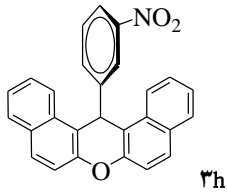
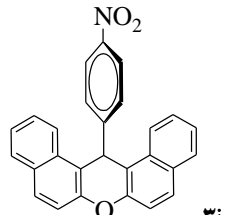
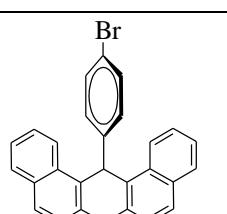
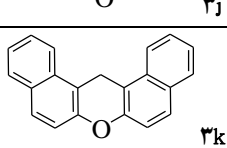
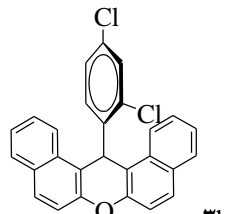
no chromatographic separation

شکل ۱: سنتز تک مرحله‌ای زانتن‌ها در حضور کاتالیزور گوانیدینیوم کلرید

جدول ۱- سنتر تک مرحله ای ۱۴-آریل-H ۱۴-دی بنزو [a,j] زانتن ها در حضور کاتالیزور گوانیدینیوم کلرید

ردیف	محصول	زمان (دقیقه)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)
۱	 ۳a	۶۰	۸۹	۱۸۶-۱۸۸
۲	 ۳b	۷۵	۸۵	۲۰۰-۲۰۲
۳	 ۳c	۷۵	۸۷	۲۲۳-۲۲۴
۴	 ۳d	۶۰	۹۲	۲۴۰-۲۴۴
۵	 ۳e	۳۰	۸۷	۲۰۹-۲۱۳
۶	 ۳f	۶۰	۸۹	۲۸۴-۲۸۷
۷	 ۳g	۴۵	۸۸	۲۳۴-۲۳۵

ادامه جدول ۱- سنتز تک مرحله ای ۱۴-آریل-H ۱۴-دی بنزو[a,j] زانتن‌ها در حضور کاتالیزور گوانیدینیوم کلرید

ردیف	محصول	زمان (دقیقه)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C)
۸		۹۰	۹۰	۲۰۷-۲۰۹
۹		۳۰	۸۹	۳۰۶-۳۰۹
۱۰		۶۰	۸۹	۲۹۷-۲۹۸
۱۱		۷۵	۸۵	۲۰۰-۲۰۲
۱۲		۷۵	۸۸	۲۳۳-۲۳۵

نتیجه‌گیری

در این مقاله یک روش سنتزی ویژه و ساده برای تهیه ۱۴-آریل-H ۱۴-دی بنزو[a,j] زانتن‌ها با استفاده از ۲- نفتول و آلدئیدهای آروماتیک، در حضور کاتالیزور گوانیدینیوم کلرید به دست آمده است. از ویژگی‌های این واکنش می‌توان به روش ساده انجام واکنش، شرایط بدون حلال، کاتالیزور آلی در دسترس و ارزان و زمان کوتاه واکنش اشاره کرد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که واکنش تهیه ۱۴-آریل-H ۱۴-دی بنزو[a,j] زانتن‌ها در حضور گوانیدینیوم کلرید، برای اولین بار انجام شده است.

منابع

- [1] Hideu, T., 1981, JP 56005480, Nano Nickel-Cobalt Ferrite Catalysed One-Pot Multi-Component Synthesis of Xanthenediones and Acridinediones, Chem. Abstr. 95, 80922b.
- [2] Jamison, J. M., Krabill, K., Hatwalkar, A., 1990, Potentiation of the antiviral activity of poly r(A-U) by xanthene dyes, Cell. Biol. Int. Rep, 14, 1075-1084.
- [3] Ion, R. M., Frackowiak, D., Wiktorowicz, K., 1998, The incorporation of various porphyrins into blood cells measured via flow cytometry, absorption and emission spectroscopy, Acta Biochim. Pol, 45, 833-845.
- [4] Poupelin, J. P., Saint-Ruf, G., Foussard-Blanpin, O., Narcisse, G., Uchida-Emouf, G., Lacroix, R., 1978, Synthesis and antiinflammatory properties of bis (2-hydroxy-1-naphthyl)methane derivatives, Eur. J. Med. Chem, 13, 67-71.
- [5] Bhowmik, B. B., Ganguly, P., 2005, Photophysics of xanthene dyes in surfactant solution, Spectrochim. Acta A, 61, 1997-2003.

- dibenzo [a,j] xanthenes under solvent-free conditions *Tetrahedron Lett*, 47, 8827-8829.
- [22] Fu, G. Y., Huang, Y. X., Chen, X. G., Liu, X. L., 2009, An efficient synthesis of 14-aryl or alkyl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes using reusable $\text{HBF}_4\text{-SiO}_2$ catalyst under thermal and solvent-free conditions. *J. Chin. Chem. Soc.*, 56, 381-385.
- [23] Bigdeli, M. A., Heravi, M. M., Mahdavinia, G. H., 2007, Wet cyanuric chloride catalyzed simple and efficient synthesis of 14-aryl or alkyl-14H-dibenzo [a,j]xanthenes. *Catal. Commun.*, 8, 1595-1598.
- [24] Saini, A., Kumar, S., Sandhu, J. S., 2006, A new LiBr-catalyzed, facile and efficient method for the synthesis of 14-alkyl or aryl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes and tetrahydrobenzo[b] pyrans under solvent-free conventional and microwave heating. *Synlett*, 2006, 1928-1932.
- [6] Knight, C. G., Stephens, T., 1989, Xanthene-dye-labelled phosphatidylethanolamines as probes of interfacial pH. *Studies in phospholipid vesicles Biochem. J.*, 258, 683-687.
- [7] Sirkecioglu, O., Talinli, N., Akar, A., 1995, Synthesis of 14alkyl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes. *J. Chem. Res.*, 502-506.
- [8] (a) Papini, P.; Cimmarusti, R., 1947, Action of formamide and formanilide on naphthols and on barbituric acid. *Gazz. Chim. Ital.*, 77, 142-143; (b) Sen, R. N.; Sarkar, N., 1925, The condensation of primary alcohols with resorcinol and other hydroxy aromatic compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1079-1091.
- [9] Khodaei, M. M., Khoropour, A. R., Moghanian, H., 2005, A facile, simple. and convenient method for the synthesis of 14-alkyl or. aryl-14-H-dibenzo[a,j]xanthenes catalyzed by pTSA in solution and. solvent-free conditions. *Synlett*, 6, 955-958.
- [10] Kumar, P. S., Sunil Kumar, B., Rajitha, B., Narsimha Reddy, P., Sreenivasulu, Y., 2006, Thirupathi Reddy, Silica sulfuric acid: A simple, efficient, and reusable heterogeneous catalyst for the one-pot synthesis of aryl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes under conventional heating and solvent-free conditions. *Arkivoc*, xii, 46-50.
- [11] Pasha, M. A., Jayashankara, V. P., 2007, Molecular Iodine Catalyzed Synthesis of Aryl-14Hdibenzo [a,j] Xanthenes under Solvent Free Condition. *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 17, 621-623.
- [12] Shaterian, H. R., Ghashang, M., Hassankhani, A., 2008, One-pot synthesis of aryl 14H-dibenzo [a, j] xanthene leuco-dye derivatives. *Dyes and Pigments*, 76, 564-568.
- [13] (a) W. K. Su, D. Yang, J. Can, B. Z. Hang., 2008, Yb(OTf)₃ catalyzed condensation reaction of β-naphthol and aldehyde in ionic liquids: a green synthesis of aryl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes. *Tetrahedron Lett*, 49, 3391; (b) Wang, L. M.; Sui, Y. Y.; Zhang, L., 2008, Synthesis of 14-{{(un)substituted phenyl} or alkyl}-14H-dibenzo[a,j]xanthenes using Yb(OTf)₃ as an efficient catalyst under solvent-free conditions. *Chin. J. Chem.*, 26, 1105-1108.
- [14] Rahmati, A., 2010, A rapid and efficient method for the synthesis of 14H-dibenzo[a,j] xanthenes, aryl-5H-dibenzo [b,i]xanthene-5,7,12,14-(13H)-tetraone and 1,8-dioxo-octahydroxanthenes by acidic ionic liquid. *Chin. Chem. Lett.*, 21, 761-764.
- [15] Kokare, N. D., Sangshetti, J. N., Shinde, D. B., 2008, Indole derivatives. R 0140. Oxalic Acid as a Catalyst for Efficient Synthesis of Bis-(indolyl)methanes (III), and 14-Aryl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes (VI) in Water. *Chin. Chem. Lett*, 19, 1186-1189.
- [16] Allameh, S., Davoodnia, A., Khojastehnezhad, A., 2012, An efficient and eco-friendly synthesis of 14-aryl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes using H₄[SiW₁₂O₄₀] as a heterogeneous and reusable catalyst under solvent-free conditions. *Chin. Chem. Lett*, 23, 17-20.
- [17] Hong, M., Cai, C. J., 2009, Fluorine Chem. Sc[N(SO₂C₆F₁₇)₂]₃ catalyzed condensation of β-naphthol and aldehydes in fluorosolvent: One-pot synthesis of 14-substituted-14H-dibenzo[a,j]xanthenes, 130, 989-99
- [18] Eshghi, H., Bakavoli, M., Moradi, H., 2008, Fe(HSO₄)₃: An efficient, heterogeneous and reusable catalyst for the synthesis of 14-aryl- or alkyl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes. *Chin. Chem. Lett*, 19, 1423-1426.
- [19] Zarei, A., Hajipour, A. R., Khazdooz, L., 2010, The one-pot synthesis of 14-aryl or alkyl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes catalyzed by P₂O₅/Al₂O₃ under microwave irradiation. *Dyes and Pigments*, 85, 133-138.
- [20] Soleimani, E., Khodaei, M. M., Taheri Kal Koshvandi, A., 2011, The efficient synthesis of 14-alkyl or aryl 14H-dibenzo [a,j] xanthenes catalyzed by bismuth (III) chloride under solvent-free conditions. *Chin. Chem. Lett*, 22, 927-930.
- [21] Ko, S., Yao, C. F., 2006, Heterogeneous catalyst: Amberlyst-15 catalyzes the synthesis of 14-substituted-14H-