

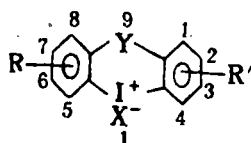
研究简报

9-亚胺二苯并型环状碘鎓盐的合成*

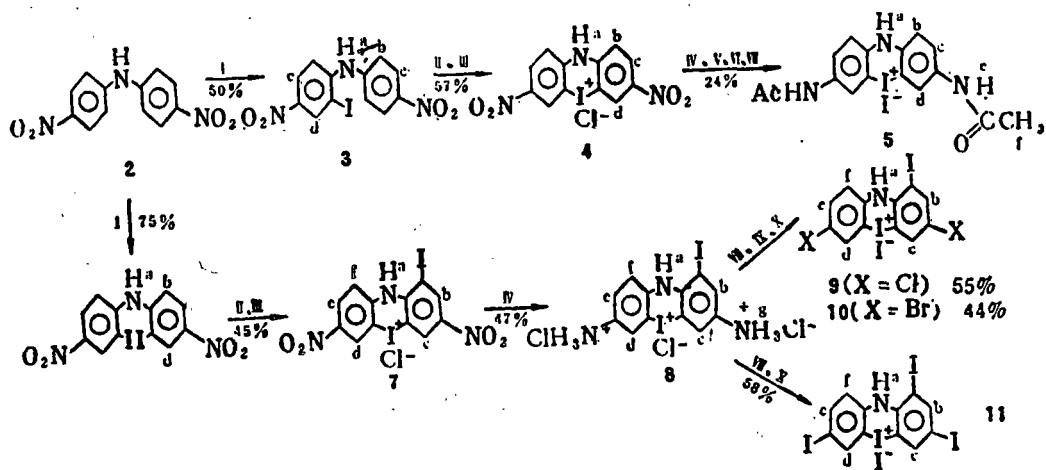
涂永强 侯自杰 李裕林 黄文魁

(兰州大学有机化学研究所)

二苯并型环状碘鎓盐(结构通式如1)是一类人工合成的化合物。近30年的研究表明,某些二苯并型环状碘鎓盐具有抑菌、降血压、抗辐射及抗心律失常[1-4]等生理活性。但迄今所合成的这类化合物主要是9-位为氧、硫、碳(1, Y=CH₂, CHR'等)的碘六环盐及碘五环盐(1, Y为σ键)[5]。而9-位为氮的碘六环盐见于报道的仅有两种(1, Y=NH, NHAc, R=R'=H), 其性质则未见报道[6]。



为了较系统地研究这类氮杂环状碘鎓盐的性质及其与结构的关系, 我们新近合成了一系列新的9-亚胺二苯并碘六环盐(4, 5, 7~11)。合成路线及收率如下:



- I. SbCl₅/I₂, II. K₂S₂O₈/H₂SO₄, III. NaCl,
IV. SnCl₂/HCl, V. 氨水, VI. KI,
VII. Ac₂O, VIII. NaNO₂/HX, IX. Cu₂X₂, X. KI.

其中化合物4本拟采用由不含碘的原料12用硫酸亚碘酰直接关环的方法合成,但未成功,因此改用先碘代再用过二硫酸钾氧化关环的方法合成。以化合物2为原料,控制碘代试剂SbCl₅/I₂的用量及反应时间可分别得到一碘代物3及二碘代物6[7]。将3和6

本文于1988年7月12日收到。

* 中国科学院科学基金资助课题。

表1 化合物3~11的IR、MS及¹H NMR数据*

化合物	IR (cm ⁻¹)	EIMS, m/z (相对强度)	¹ H NMR, δ, ppm
3	3325, 1600,	385(100, M ⁺); 355(31, 8);	8.71(d, 1H _d , J _{ds} =2.6Hz); 8.25(dd, 1H _c , J _{cf} =9.1Hz, J _{de} =2.6Hz);
	1570, 1503,	309(14, 4); 293(21, 1); 212(25, 8);	8.23(d, 2H _c , J _{bc} =9.1Hz); 7.59(d, 1H _f , J _{cf} =9.1Hz);
	1338, 1300	166(45, 5); 90(78, 6)	7.43(d, 2H _b , J _{bc} =9.1Hz), H _a 的吸收峰在基线中
4	3315, 1601,	511(7.9, M-Cl+I); 421(2.5, *M ⁺);	10.9(m, 1H _a , 重水交换后消失); 9.08(d, 2H _d , J _{dc} =2.5Hz);
	1560, 1505,	419(7.6, M ⁺); 383(100, M ⁺ -HCl);	8.28(dd, 2H _c , J _{bc} =9Hz, J _{dc} =2.5Hz);
	1333, 1313	257(93, 7); 165(39, 7)	7.42(d, 2H _b , J _{bc} =9Hz)
5	3293, 1664,	535(32, 1, M ⁺); 493(9, 1);	10.1(s, 2H _c , 重水交换后消失); 9.47(s, 1H _a , 重水交换后消失);
	1552, 1500,	492(6, 1); 407(4, 6); 281(16, 5);	8.31(d, 2H _d , J _{dc} =2Hz); 7.52(dd, 2H _c , J _{bc} =8.2Hz, J _{dc} =2Hz);
	1313	239(17, 5); 197(25, 6); 28(100)	7.29(d, 2H _b , J _{bc} =8.6Hz); 2.04(s, 6Hz)
6	3310, 1600,	511(100, M ⁺); 481(14, 6);	8.66(d, 2H _d , J _{dc} =2.6Hz);
	1570, 1510,	292(14, 5); 165(25, 4); 164(18, 1)	8.19(dd, 2H _c , J _{bc} =9Hz, J _{dc} =2.6Hz);
	1345, 1315		7.19(d, 2H _b , J _{bc} =9Hz)
7	3330, 1560,	637(2, M-Cl+I); 547(3, 2, *M ⁺);	9.51(m, 1H _a , 重水交换后消失); 9.05(d, 1H _c , J _{bc} =2.4Hz);
	1518, 1335	545(10, M ⁺); 509(54); 463(77);	8.94(d, 1H _d , J _{de} =2.4Hz); 8.71(d, 1H _b , J _{bc} =2.4Hz);
		383(100, M ⁺ -I-Cl)	8.34(dd, 1H _e , J _{de} =2.4Hz, J _{cf} =9Hz); 7.69(d, 1H _f , J _{cf} =9Hz)
8	3452, 2834,	577(13, 8, M-2HCl-Cl+I); 487(6, 8,	8.40(s, 1H _a , 重水交换后消失); 8.13(d, 1H _c , J _{bc} =2Hz);
	1612, 1490	*M ⁺ -2HCl); 485(20, M ⁺ -2HCl);	7.86(d, 1H _d , J _{dc} =2Hz); 7.70(d, 1H _b , J _{bc} =2Hz);
		323(56); 36(100, HCl)	7.46(m, 1H _c +1H _f); 6.3-7.8(br, 6H _e , 重水交换后消失)
9	3319, 1450	619(10, 4, *M ⁺); 617(66, 1, *M ⁺);	8.79(s, 1H _a , 重水交换后消失);
		615(100, M ⁺); 455(5, 4); 453(17, 5);	8.10(m, 1H _b +1H _e +1H _f);
		365(6, 5); 363(41, 1); 361(64, 5)	7.55(m, 1H _c +1H _f)
10	3329, 1456	707(44, 8, *M ⁺); 705(70, 2, *M ⁺);	8.77(s, 1H _a , 重水交换后消失); 8.17(m, 1H _b +1H _c +1H _d);
		703(47, M ⁺); 453(49, 3);	7.69(dd, 1H _e , J _{de} =1.9Hz, J _{cf} =8.7Hz);
		451(100, *M ⁺ -2I)	7.43(d, 1H _f , J _{cf} =8.7Hz)
11	3317, 1445	799(73, 3, M ⁺); 671(35, 8);	8.72(s, 1H _a , 重水交换后消失); 8.24(m, 1H _b +1H _c +1H _d);
		545(100, M ⁺ -2I); 418(30, 5);	7.81(dd, 1H _e , J _{de} =1.8Hz, J _{cf} =8.5Hz);
		291(56, 9); 209(23, 4); 164(57, 3)	7.76(d, 1H _f , J _{cf} =8.5Hz)

*表中IR仅列出官能团区的特征吸收峰的波数, 化合物5, 9-12的EIMS数据中的 $\cdot M^+$, $\cdot\cdot M^+$ 分别表示含一个 ^{37}Cl (或 ^{81}Br) 原子及二个 ^{37}Cl (或 ^{81}Br)原子的分子离子; 化合物5, 9和10的MS数据中出现的 m/z 高于分子量的峰值是其分子在质谱仪中热解的结果^[10].

分别在浓硫酸中用过二硫酸钾氧化关环^[8], 成功地合成了硝基取代的 9-亚胺二苯并型环状碘鎓盐 **4** 和 **7**. **4** 和 **7** 通过还原、酰化、重氮化及卤代等一系列的官能团转换^[9], 分别得到氨基 (**8**, 以铵盐的形式) 酰胺基(**5**)及卤素取代的 (**9, 10, 11**) 9-亚胺二苯并型环状碘鎓盐. 值得注意的是在上述反应中, 分子内的碘鎓官能团均未遭受破坏.

考虑到亚胺基易被氧化, 曾试图对 **3** 及 **6** 进行乙酰化保护但未成功. 有趣的是在以后的一系列反应中 (见合成路线), 这个未加保护的亚胺基表现出十足的惰性: 既未被氧化剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化, 又未在强酸介质中 ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}$) 形成铵盐. 这显然与空间障碍 (邻位大的取代基 $-\text{I}, -\text{I}^+$) 及电子效应 (苯环上强吸电子基团 $-\text{I}^+, -\text{NO}_2$ 的存在) 有关.

化合物 **3~11** 均为新化合物, 它们的 IR, ^1H NMR 及 MS 分析数据均与预期的结构相符 (表1). 7 个环状碘鎓盐 (**4, 5, 7~11**) 均难溶于水和一般的有机溶剂 (醇、酮、醚、苯). 它们在熔化时均分解变黑. 化合物 **3, 4, 6, 7, 8** 遇碱呈棕红色或紫红色, 而 **5, 9~11** 则无此性质. 该现象及这类化合物其他性质的研究仍在进行之中.

参 考 文 献

- [1] Cannon, W. N., U. S., 4193935 (1980); C. A., 93, 46721 (1980).
- [2] 王继光、梁重栋、张培校, 科学通报, (10), 57 (1963).
- [3] 刘力生、董金廷、郑荣梁, 科学通报, 19, 274 (1974).
- [4] 曹 维、赵德化、盛宝恒、陈淑英, 药化学报, 21 (3), 161 (1986).
- [5] 黄文魁、董庭威, 兰州大学学报 (自然科学版), (2), 18 (1961).
- [6] Beringer, F. M., Kravetz, L. and Topliss, G. B., *J. Org. Chem.*, 30, 1141 (1965).
- [7] Uemura, S., Onoe, A. and Okano, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 147 (1974).
- [8] 张振杰、丁东宁、黄文魁, 兰州大学学报 (自然科学版), (3), 97 (1978).
- [9] 侯自杰、黄文魁, 兰州大学学报 (自然科学版), 20 (4), 67 (1984).
- [10] 袁希召、侯自杰、黄文魁, 高等学校化学学报, 5 (6), 823 (1984).

(责任编辑: 刘敬义、李桂英)

Synthesis of 9-Imine-Dibenzocycloiodonium Salts

Tu Yongqiang, Hou Zijie, Li Yulin and Huang Wenkui

(Institute of Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

2-Iodo-4, 4'-dinitrodiphenyl amine **3** and 2, 2'-diiodo-4, 4'-dinitrodiphenyl amine **6** were prepared by direct iodination with SbCl_5/I_2 from 4, 4'-dinitrodiphenyl amine. Cyclization of **3** and **6** with $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{SO}_4$ results in **4** and **7**, respectively. **4** was reduced and acetylated to give **5**. Reduction of **7** obtained **8**. **8** was converted into **9, 10, 11**, respectively, by diazotization and halogenation. compounds **4, 5** and **7~11** are new 9-imine-dibenzocycloiodonium salts. Their structures were confirmed by IR, NMR and MS.