第3卷 第4期 应用化学 Vol.3 No.4
1986年8月 Chinese Journal of Applied Chemistry Aug.1986

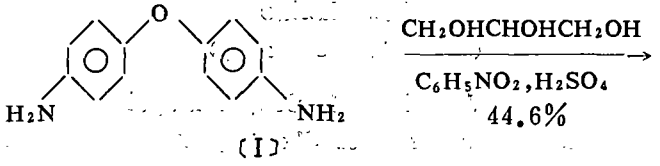
研究简报

8-氧-二喹啉并〔5,6-b;6′,5′-e〕-碘六环盐的合成*

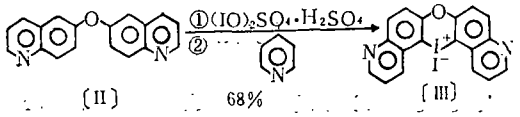
张功成** 谭 镇 李裕林

(兰州大学有机化学研究所)

在已合成的数十种碘杂环类化合物中，绝大多数是二苯并碘杂环化合物，而含生物碱的二喹啉醚类碘杂环化合物至今未见报道。本文报道我们最近合成的一种新型双喹啉醚类碘杂环化合物，合成路线如下：



〔Ⅰ〕



〔Ⅱ〕 〔Ⅲ〕

化合物〔Ⅱ〕、〔Ⅲ〕为新化合物

实验部分

实验用核磁谱仪型号FT-80A，内标TMS，溶剂为DMSO-d_6；质谱仪型号JMS-D300。

(一) 6,6′-二喹啉醚Ⅱ的合成

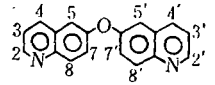
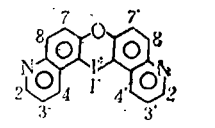
按文献方法[1]反应五小时后，将反应液碱化，将得到的褐色粘状物以乙酸乙酯萃取，蒸除溶剂后，残留物经中性氧化铝柱层析分离，得白色针状结晶 17g(m·p·94.5～95℃)，收率44.6%。

(二) 8-氧-二喹啉并-〔5,6-b;6′,5′-e〕-碘六环盐〔Ⅲ〕的合成

将〔Ⅱ〕按文献方法[2][3]反应三小时后，制成化合物〔Ⅲ〕的二氢碘酸盐碘化物。将该化合物在吡啶中溶解回流一小时，静置、滤去不溶物，蒸除部分溶剂后，则析出黄褐色粗产物 2.6g (m·p·218～222℃)，产率 68%；以氯仿重结晶，可得白色针状晶体

* 中国科学院基金资助课题 ** 通讯联系人

附表　化合物〔Ⅰ〕，〔Ⅱ〕的分析数据

化合物	^{1}HNMR(ppm)	EIMS(m/z) 相对强度	IR(cm^{-1}) KBr压片	元素分析 实验值（计算值）
 〔Ⅱ〕	8.87(d,d,2H,H_2,H_2') 8.33(d,2H,H_4,H_4') 8.12(d,2H,H_8,H_8') 7.58～7.72(4H,H_7,H_7',H_5,H_5') 7.49(t,2H,H_3,H_3') J_{2-3}=4.1Hz J_{2-4}=1.6Hz J_{3-4}=8.4Hz J_{7-8}=9.2Hz	272(M^+,100) 271(21),244(23) 243(26),149(45) 82(22),71(20) 57(38);	1610,1593 (C=C) 1571,1498 (C=N) 1223(=C-O-) 1164,999,967 (苯环，1,2,4-三取代) 828（喹啉环）	N% 10.29 10.25 (10.29) C% 79.09 79.04 79.38 H% 4.40 4.39 (4.76)
 〔Ⅲ〕	8.90(d,d,2H,H_2,H_2') 8.52(d,2H,H_4,H_4') 8.07(d,2H,H_8,H_8') 7.70(d,d,2H,H_3,H_3') 7.34(d,2H,H_7,H_7') J_{2-3}=4.2Hz J_{2-4}=1.5Hz J_{3-4}=8.6Hz J_{7-8}=9.1Hz	524(M^+,75) 397(9),270(100), 217(8),135(19), 108(9),57(17);	1583,1487 (C=C,C=N) 1235(=C-O-) 900(1,2,4,5-苯环四取代) 801（喹啉环）	5.31 N% 5.31 (5.34) C% 40.99 40.90 (41.22) H% 1.87 1.88 (1.92)

(m·p·221～222℃)。〔Ⅲ〕的乙醇溶液与0.1*N*硝酸银的乙醇水溶液反应，可生成黄色碘化银沉淀。化合物〔Ⅱ〕，〔Ⅲ〕的结构已为IR，^{1}HNMR，MS及元素分析所确定（见表）。

（三）结果与讨论

制备〔Ⅲ〕时中间体〔Ⅱ〕有五、七位两个活性反应点，理应生成三种同分异构体，但实验结果与前文[1]大不相同，仅得到〔5,5′〕位的关环产物；未能得到〔5,7′〕和〔7,7′〕位的关环产物。经分析确证：该合环产物不是化合物〔Ⅲ〕，而是它的二氢碘酸盐，(m·p·279～281℃) 它极易溶于甲酸，微溶于甲醇，以氢氧化钠或吡啶处理均可得到化合物〔Ⅲ〕[2]。

与一般碘杂环化合物相比较，化合物〔Ⅲ〕极易溶于氯仿、甲醇、丙酮等溶剂中；在碱中无呈色反应；热至222℃时可熔融为无色液体，继续加热液体颜色无变化。升温至300℃左右时，化合物〔Ⅲ〕可直接升华，形成漂亮的白色针状体。升华物熔点仍为221～222℃，其薄层分析的R_f值与〔Ⅲ〕相等；在其乙醇溶液中滴加0.1*N*硝酸银的乙醇水溶液时，也能产生黄色碘化银沉淀。这几项定性实验证明该化合物热稳定性好，不发生一般碘杂环化合物具有的普遍热分解现象，仍是化合物〔Ⅲ〕。

致 谢 元素分析，红外光谱，核磁，质谱等由本校分析部门测定，在此顺表谢意。

参 考 文 献

〔1〕张功成，谭镇等，兰州大学学报（自然科学版）21(3),75(1985)。
〔2〕黄文魁，化学学报,23,438 (1957)。
〔3〕黄文魁，化学学报,22,292 (1956)。

（收稿：1985年11月1日；修改稿：1986年1月26日）

SYNTHESIS OF THE 8-OXO-DIQUINO (5,6-b; 6′,5′-e)-PYRIODONIUM COMPOUND

Zhang Gongcheng, Tan Zhen and Li Yulin

(Institute of Organic Chemistry, Lanzhou University)

Abstract

A new iodine heterocyclic compound, 8-oxo-diquino(5,6-b;6′, 5′-e)-pyriodonium 〔Ⅰ〕 compound, white needles prims(m·p·221-2℃),was prepared in about 68% yield by treating 6,6′-diquinolyl oxide〔Ⅰ〕with iodosyl sulfate in concentrated sulfuric acid, following by pyridine 〔Ⅱ〕 The structures of 〔Ⅰ〕 and 〔Ⅱ〕 were confirmed by IR, ^{1}HNMR, MS and elemental analysis.