

## 冠醚查耳酮类化合物的合成及其性能的研究\*

陈镇东\*\* 袁润先 王天义

(郑州大学化学系, 郑州)

蒋明谦

(中国科学院化学研究所, 北京)

**摘要:** 本文合成了四个 4'-苯多烯酰基苯并 15-冠-5 和一个 4'-苯酰基苯并 15-冠-5 等五个三岔共轭化合物。测定了它们的电子吸收光谱、红外光谱。并用同系因子  $\left(\frac{1}{2}\right)^{2i/N}$  考查了这类三岔共轭体系的同系递变关系。用相似三角形法计算的较短分岔基团 苯并 15-冠-5 的代基当量值  $\Delta N_s$  为 0.854。这表明苯并 15-冠-5 不仅起代基作用而且它与羰基之间还有一定的共轭作用, 约相当于一个双键。此外, 还合成了四个 3', 4'-二甲氧基苯多烯酮类化合物, 将它们的电子光谱与冠醚查耳酮类化合物的进行了比较。

**叙词:** 冠醚化合物, 查耳酮, 三岔共轭体系

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CROWN ETHERS CHALCONE COMPOUNDS

Chen Zhendong, Yuan Runxian, Wang Tianyi

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou)

Jiang Mingqian (Ming-chien Chiang)

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

**Abstract:** One aroyl-benzo-15-crown-5 and four cinnamoyl (and vinylogs) benzo-15-crown-5 as forked conjugative systems were synthesized. The  $^{13}\text{C}$  NMR, IR, and electronic absorption spectra of these crown ether chalcone systems were studied. The maximum electronic absorption spectra were found to be in agreement with the rule of homologous linearity.

A definite difference in the intercept and the slope of the homologous lines, however, was found to occur between a forked series and the corresponding linear series, this difference was caused by the introduction of a crown ether or 3', 4'-dimethoxyphenyl branching group.

By means of the method of similar triangles of homologous lines for linears and crown ether chalcone forked and 3', 4'-dimethoxyphenyl polyenic ketone compounds, the equivalent  $\Delta N_s$  for branching groups of benzo 15-crown-5 and 3', 4'-dimethoxyphenyl are equal to 0.854 and 0.814 respectively, showing that the conjugatability with carbonyl of the benzo 15-crown-5 is larger than that of 3', 4'-dimethoxyphenyl.

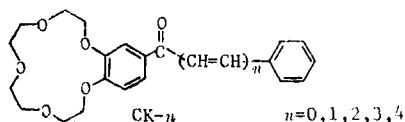
**Descriptor:** crown ether compounds, chalcone, forked conjugative systems

本文于 1985 年 1 月 14 日收到, 修改稿于 1986 年 7 月 7 日收到。

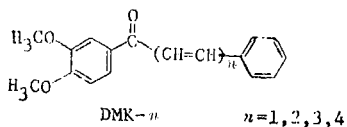
\* 83,85 届郭海生、王安红同学参加部分实验工作。

\*\* 通讯联系人。

作者<sup>[1,2,3]</sup>曾用同系线性规律的方法,对三岔共轭体系的结构效应进行了比较系统的研究,指出三岔共轭分子中较长的分岔链是三岔体系中共轭效应的基干结构,而较短的则是旁支,只起代基的作用。若在较短分岔链上引入较大的取代基团后,是否还能保持这种结构效应呢?这是一个令人感兴趣的问题。为此,我们合成了冠醚查耳酮类化合物 CK-*n*。



及 3',4'-二甲氧基查耳酮类化合物 DMK-*n*。



还测定了这类化合物的  $\mu V$ , IR, NMR, 并以同系因子 $(\frac{1}{2})^{2/N}$ <sup>[4]</sup>来考查其结构效应。

## 实 验

IR 用 WED-7 G 型仪测定, KBr 压片。NMR 用 JEOL FX-60 Q 型仪测定, 用 TMS 作内标,  $CDCl_3$  作溶剂。UV 用 HITACHI 220 A 紫外可见分光光度计测定, 波长范围 450~200 nm, 浓度范围  $7.46 \sim 2.52 \times 10^{-5}$  mol/L。

(1)  $\omega$ -苯多烯醛 参照文献[5]合成, 所得产物的 m. p. 或 b. p. 均与文献值相符。苯甲醛和肉桂醛均为化学纯试剂, 使用前再纯化。

(2) 苯并 15-冠-5 参照文献[8]合成, m. p. 80.6°C (文献值<sup>[6]</sup>; m. p. 79.0~79.5°C)。

(3) 4'-乙酰基苯并 15-冠-5 的合成 将 1.3 g 苯并 15-冠-5 加至 13 g 50~60°C 的多聚磷酸<sup>[7]</sup>中。再加入 1.5 mL 冰醋酸, 迅速升温, 至 70°C 时剧烈搅拌 40 min。冷却, 水分解, 水层用  $CHCl_3$  萃取, 萃取液用 5% NaOH 中和至 pH = 6~7, 用水洗涤两次, 蒸去溶剂。将

残留物溶解在  $CHCl_3:n-C_6H_{14}:(CH_3)_2CO = 3:2:1(V/V)$  的混合液中, 经中性  $Al_2O_3$  柱层析分离。蒸干接收液后, 所得产物用  $n-C_6H_{14}:(CH_3)_2CO$  重结晶, 得浅黄色针状结晶。m. p. 94.5~95.5°C (文献值<sup>[8]</sup>; m. p. 94.5~96.0°C)。

(4) 4'-苯酰基苯并 15-冠-5 (CK-0) 的合成 将 1.3 g 苯并 15-冠-5 加至 13 g 50~60°C 的多聚磷酸中, 再加入 3.1 g 苯甲酸, 迅速加热, 至 80°C 时剧烈搅拌 90 min。冷却, 用水分解。然后按实验(3)的方法处理。产物用  $n-C_6H_{14}:(CH_3)_2CO = 5:2(V/V)$  重结晶。得 1.2 g 微黄色针状晶体, 收率 80%, m. p. 103.5~104.5°C。

CK-0  $C_{21}H_{24}O_6$ : 计算值: C, 67.73; H, 6.49。实测值: C, 67.36; H, 7.08。  $\nu_{max}$ : 1635(C=O), 1275, 1060(烷基、芳基醚), 1130(烷基醚), 740, 705(单取代苯), 815, 850(1,2,4-三取代苯)  $cm^{-1}$ 。  $\delta_H$ : 3.78~4.28 (16 H,  $-CH_2-$ ), 7.26~7.84 (8 H, 芳环质子) ppm。  $m/z$ : 372。

(5) 4'-苯多烯酰基苯并 15-冠-5 (CK-*n*) 的合成 将 1.3 g 4'-乙酰基苯并 15-冠-5 和 0.5 g 新蒸的苯甲醛(或 0.6 g 肉桂醛)混合后, 加入 95% 乙醇 10 mL 和 0.1 g NaOH 的水溶液。再加适量的水使溶液变混浊。在室温下搅拌 4~6 h, 待生成大量沉淀后, 过滤。母液用 HCl 中和至中性; 用  $CHCl_3$  萃取。固体沉淀物加入萃取液中溶解, 经中性  $Al_2O_3$  柱层析分离。所用淋洗液为  $CHCl_3:n-C_6H_{14}:(CH_3)_2CO = 3:2:1(V/V)$ 。蒸干接收液得棕黄色油状物, 再用  $n-C_6H_{14}:(CH_3)_2CO = 5:2(V/V)$  重结晶。所得 CK-1 为浅黄色片状晶体, m. p. 105.5~106.5°C, 产量 1.1 g, 收率 67%。

CK-1  $C_{23}H_{26}O_6$ : 计算值: C, 69.33; H, 6.58。实测值: C, 68.78; H, 6.92。  $\nu_{max}$ : 1655(C=O), 1264, 1135(烷基醚, 芳基醚), 764(单取代苯), 855(1,2,4-三取代苯), 1000(反式烯)  $cm^{-1}$ 。  $\delta_H$ : 3.78~4.28 (16 H,

—CH<sub>2</sub>—), 6.83~7.99(10 H, 烯与芳环质子) ppm。m/z: 398。

CK-2 为浅黄色针状晶体, 产量 1.5 g, 收率 84%, m.p. 121~122°C。C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>: 计算值: C, 70.73; H, 6.65。实测值: C, 70.56; H, 6.70。v<sub>max</sub>: 1649(C=O), 1270, 1155(烷基醚、芳基醚)730(单取代苯), 848(1, 2, 4-三取代苯), 1000(反式烯) cm<sup>-1</sup>。δ<sub>H</sub>: 3.78~4.28(16 H, —CH<sub>2</sub>—), 6.81~7.85(12 H, 烯炔和芳环质子) ppm。m/z: 424。

CK-3 为黄色片状晶体, m.p. 147.5~148.5°C, 产量 1.0 g, 收率 51%。C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>: 计算值: C, 71.98; H, 6.71。实测值: C, 72.80; H, 6.75。v<sub>max</sub>: 1636(C=O), 1274(烷基醚, 芳基醚), 758(单取代苯), 854(1, 2, 4-三取代苯), 1000(反式烯) cm<sup>-1</sup>。δ<sub>H</sub>: 3.78~4.28(16 H, —CH<sub>2</sub>—), 6.81~7.54(14 H, 烯炔和芳环质子) ppm。

CK-4 为金黄色片状晶体, 产量 1.2 g, 收率 53%, m.p. 163~164°C。C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>: 计算值: C, 73.10; H, 6.77。实测值: C, 73.24; H, 6.90。v<sub>max</sub>: 1632(C=O), 1265, 1050(烷基醚、芳基醚), 1145(烷基醚), 755, 695(单取代苯), 870, 850(1, 2, 4-三取代苯), 1005(反式烯) cm<sup>-1</sup>。δ<sub>H</sub>: 3.78~4.26(16 H, —CH<sub>2</sub>—), 6.64~7.53(16 H, 烯和芳环质子) ppm。

(6) 3', 4'-二甲氧基查耳酮类化合物(DMK-n)的合成 参照实验(5)合成方法。将 3', 4'-二甲氧基苯乙酮与相应的苯多烯醛在 NaOH 催化下缩合而成。产物经乙醇多次重结晶, 得 DMK-1 为微黄色片状晶体, m.p. 85.5~86.0°C (文献值<sup>[10]</sup>: m.p. 86~87.5°C)。v<sub>max</sub>: 1649(C=O), 1250, 1164(烷基醚), 758, 690(单取代苯), 885, 869, 855(1, 2, 4-三取代苯), 1022(反式烯), 1580(C=O 与 C=C 的共轭振动) cm<sup>-1</sup>。

DMK-2 为浅黄色片状晶体, m.p. 104.5~105°C。分析 C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>: 计算值: C,

77.53; H, 6.12。实测值: C, 77.13; H, 6.24。v<sub>max</sub>: 1644(C=O), 1280, 1145(烷基醚), 766, 714(单取代苯), 810, 870(1, 2, 4-三取代苯), 1002(反式烯), 1570(C=O 与 C=O 共轭振动) cm<sup>-1</sup>。

DMK-3 为黄色针状晶体, m.p. 155~155.5°C。C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>: 计算值: C, 78.73; H, 6.29。实测值: C, 78.41; H, 6.49。v<sub>max</sub>: 1644(C=O), 1280, 1145(烷基醚), 754, 695(单取代苯), 882, 856(1, 2, 4-三取代苯), 1012(反式烯), 1562(C=O 与 C=C 共轭振动) cm<sup>-1</sup>。

DMK-4 为金黄色片状晶体, m.p. 175.0~176.0°C。C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>: 计算值: C, 79.74; H, 6.40。实测值: C, 79.37; H, 6.40。v<sub>max</sub>: 1644(C=O), 1265, 1148(烷基醚), 752, 694(单取代苯), 872, 906(1, 2, 4-三取代苯) 1014(反式烯), 1555(C=O 与 C=C 共轭振动) cm<sup>-1</sup>。

## 结果与讨论

### 1. 电子吸收光谱

三岔共轭体系的前沿分子轨道能量以及分子轨道的能级差量 ΔE 都与它的共轭主链的链长 n 呈同系线性关系<sup>[1]</sup>, 即:

$$E = a + b \left( \frac{1}{\alpha} \right)^{2/N} \quad (N = n + t) \quad (1)$$

$$\Delta E = a' + b' \left( \frac{1}{\alpha} \right)^{2/N} \quad (N = n + t) \quad (2)$$

式中 t 为端基当量。显然, 由 ΔE 所决定的电子吸收光谱的波数也应有这种关系, 故我们测定了 CK-n 和 DMK-n 两个三岔系的电子吸收光谱, 以最大吸收峰的波数 γ 对同系因子 (1/α)<sup>2/N</sup> 作图, 均得较好直线(端基当量 t=3) (图 1)。将它们与相应的线性体系的同系直线(图 1-II<sub>a</sub>)进行比较, 发现它们都位于相应线性体系同系直线之下, 斜率较小。这表明当线性体系苯多烯醛上醛基的氢原子被苯取代后,

所形成的三岔共轭体系的激发能比苯多烯醛小,引起了最大电子吸收峰红移,而这种红移程度随共轭主链的增长而增加。

这种红移增量,可以通过它们同系直线的相似三角形法来进行计算<sup>[9]</sup>。根据同系因子的定义:

$$X_n + \Delta X_r = \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{2/(n+r+\Delta n_r)} \quad (3)$$

式中  $\Delta n_r$  即为代基当量。根据(3)式,计算了CK系和DMK系中的苯并15-冠-5和3',4'-二甲氧基苯的  $\Delta N_r$  值,其平均值分别为0.854和0.814。可见它们与羰基之间有一定的共轭作用,而苯并15-冠-5基3',4'-二甲氧基的作用又略大。冠醚基团的电子效应与3',4'-二甲氧基相似。就整个取代苯基而言,它们的作用相当于一个双键。

## 2. 溶剂效应

测定了CK系、DMK系和相应线型体系在不同极性溶剂中的电子吸收峰。由表1和图1可看出,在乙醇和环己烷中,不同共轭体系

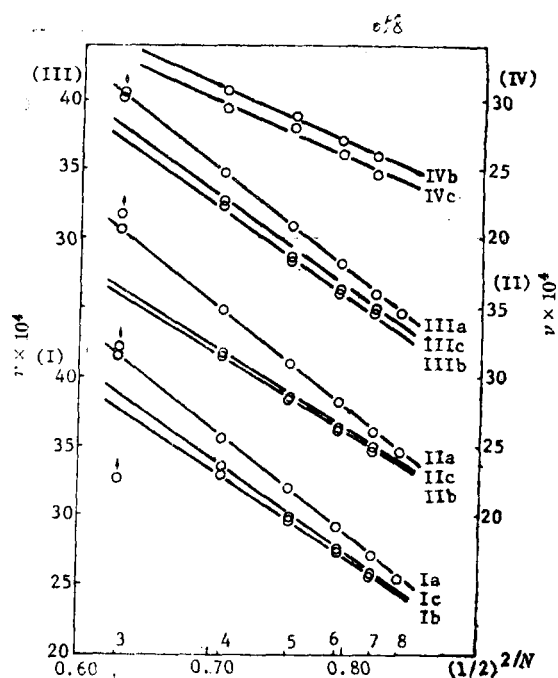


图1 电子吸收光谱的同系线性关系  
(Homologous linear relationship  
of UV spectrum)

表1 冠醚查尔酮和3',4'-二甲氧基苯多烯酮的电子吸收光谱(nm)

(UV spectrum of crown ether chalcone and 3',4'-dimethoxy phenyl polyenic ketone compounds)

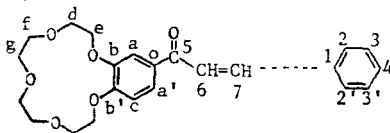
Solvent	Cyclohexane		Chloroform		Ethanol		Acetone	
	$\lambda_{max}$	$\nu \times 10^4$	$\lambda_{max}$	$\nu \times 10^4$	$\lambda_{max}$	$\nu \times 10^4$	$\lambda_{max}$	$\nu \times 10^4$
Compounds								
CK-0	305.7	32.71	314.7	31.78	310.3	32.23	326.8	30.60
CK-1	304.0	32.89	311.2	32.12	317.5	31.50	325.8	30.70
CK-2	338.0	29.59	355.1	28.16	353.2	28.57	345.2	28.97
CK-3	365.0	27.40	382.8	26.12	381.5	26.21	370.2	27.01
CK-4	387.0	25.82	407.5	24.54	404.9	24.89	386.1	25.90
Relative coefficient	r	0.999	0.997		0.999		0.995	
Fig.1		I <sub>b</sub>	III <sub>b</sub>		II <sub>b</sub>		IV <sub>b</sub>	
DMK-1	297.2	33.65	307.0	32.57	316.0	31.65	340.0	29.41
DMK-2	334.5	29.90	352.0	28.41	350.0	28.57	370.0	27.03
DMK-3	362.5	27.59	380.0	26.32	380.5	26.28	383.0	26.11
DMK-4	386.5	25.87	402.5	24.84	402.0	24.88	408.0	24.51
Relative coefficient	r	0.999	0.995		0.999		0.992	
Fig.1.		I <sub>c</sub>	III <sub>c</sub>		II <sub>c</sub>		IV <sub>c</sub>	

表 2 冠醚查尔酮的  $^{13}\text{C}$  核磁共振化学位移 ( $\delta$  ppm)  
( $^{13}\text{C}$  chemical shifts of crown ether chalcone compounds)

Carbon Compounds	$\text{C}_7$	$\text{C}_3$	$\text{C}_2$	$\text{C}_1$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$	$\text{C}_4$	$\text{C}_8$	$\text{C}_9$	$\text{C}_{10}$	$\text{C}_{11}$	$\text{C}_{12}$
CK-0		129.6	128.1	138.2	195.2		131.7					
CK-1	143.3	128.5	127.9	134.6	187.8	121.3	130.9					
CK-2	143.8	128.8	127.1	136.2	188.4	123.1	131.4	127.0	141.3			
CK-3	143.6	128.6	126.8	136.7	188.1	123.0	131.1	128.0	141.7	128.3	136.5	
CK-4	143.8	128.6	126.5	136.9		124.5	131.0	128.4	141.7	126.5	135.1	128.0
Relative coefficient $r$			0.991	0.964								

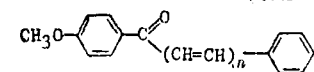

  

Carbon Compounds	$\text{C}_a$	$\text{C}_a$	$\text{C}_b$	$\text{C}_b$	$\text{C}_c$	$\text{C}_d$	$\text{C}_e$	$\text{C}_f$	$\text{C}_g$	$\text{C}_o$		
CK-0	111.6	125.6	153.1	148.8	114.7	69.3	69.1	70.4	71.2	130.3		
CK-1	111.4	123.0	153.1	148.6	112.9	69.0	68.8	70.0	70.8	129.9		
CK-2	111.8	125.1	153.3	149.0	113.2	69.0	68.7	70.3	71.2	131.4		
CK-3	111.7	124.5	153.2	148.8	113.1	68.8	68.6	70.3	71.1	131.4		
CK-4	111.7	124.5	153.2	148.9	113.1	68.8	68.6	70.3	71.0	129.9		



的同系直线间交角较大,而在环己烷、氯仿、丙酮中CK系与DMK系之间差别较明显,CK系都位于DMK系之下,冠醚基与二甲氧基的电子效应均有一定的差别。但在乙醇中差别较小,可能是由于羰基与质子形成氢键之故。

从以上的实验结果,可看出冠醚查耳酮三岔共轭体系同样遵守一般三岔共轭体系的同系线性关系。作为分岔基团的冠醚基团体积较大,代基当量也较大,与羰基间有一定的共轭作用,其作用大小与3',4'-二甲氧基的相当。但这仍不能认为较短分岔支链的苯并15-冠-5基和3',4'-甲氧基苯基能与整个分子完全共轭,起着端基的作用。根据文献[4]的计算,苯基作为端基时当量 $t=2$ ,但苯并15-冠-5基和3',4'-二甲氧基苯基的 $\Delta N_s \approx 1$ ,而不是2。看来,它们仍起代基作用,也与我们的结论一致<sup>[1~3]</sup>,这可能是由于烷氧基的推电子作用加强了这类基团与三岔系中羰基的作用。为此,我们又合成了4'-甲氧基

 三岔共轭系化合物,并计算  的代基当量 $\Delta N_s \approx 0.5$ ,这就进一步证实了我们的结论。此外,

有机化学, 1987, 1, 034~040  
YOUJI HUAXUE

由苯并15-冠-5的<sup>13</sup>C NMR来看,无论是哪个碳原子的化学位移,变化部不很明显(表2)。

本文承戴萃辰教授指导和帮助,元素分析由许之谨同志测定,特此一并致谢。

### 参 考 文 献

- [1] 陈镇东、蒋明谦, 高等学校化学学报, 1981, 2, 484.
- [2] 陈镇东、尹孟平、蒋明谦, 分子科学与化学研究, 1983, 3(2), 57.
- [3] 陈镇东、吴养洁、尹孟平、蒋明谦, 高等学校化学学报, 1984, 5, 67.
- [4] 蒋明谦, «有机化合物的同系线性规律», 科学出版社, 北京, 1980年.
- [5] Korach, M.; Bergmann, W., *J. Org. Chem.*, 1949, 14, 1118.
- [6] Pedersen, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 7017.
- [7] Vogels, A. I., "Textbook of practical Organic Chemistry Including Qualitative Organic Analysis" 4th edition, p. 309, Longman., London, 1978.
- [8] Stott, P. E.; Bradshaw, J. S.; Parish, W. W.; Copper, J. W., *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 4716.
- [9] 戴萃辰、岳振洁、蒋明谦, 中国科学 B 辑, 1982, 577.
- [10] Marquardt, F. -H., *Helv. Chim. Acta.*, 1965, 48, 1490.

## 3 $\beta$ , 17-二羟基-16-氨基-5 $\alpha$ -雄甾烷四个立体异构体的合成\*

赵 鸣 廖清江\*\* 项曼雯

(南京药学院有机化学教研室, 南京)

**摘要:** 以表雄酮(1)为原料,由中间体3 $\beta$ -羟基-5 $\alpha$ -雄甾-16-烯(3)合成3 $\beta$ , 17 $\alpha$ -二羟基-16 $\alpha$ -氨基-5 $\alpha$ -雄甾烷(7)和它的16 $\beta$ -氨基异构体(10a);由中间体3 $\beta$ -羟基-16 $\alpha$ -溴-5 $\alpha$ -雄甾-17-酮(12)合成3 $\beta$ , 17 $\beta$ -二羟基-16 $\alpha$ -氨基-5 $\alpha$ -雄甾烷(21)和它的16 $\beta$ -氨基异构体(15)。上述四个立体异构体均通过化学转化以及波测试谱确证了其构型。

**叙词:** 甾体, 立体异构体, 合成

**标识词:** 甾体邻氨基醇 3 $\beta$ , 17-二羟基-16-氨基-5 $\alpha$ -雄甾烷

1986年1月3日收到。

\* 本文曾在“全国首届有机合成学术讨论会”上报告(1985年8月, 昆明)。

\*\* 通讯联系人。