

研究简报

手征性杂氮锆三环的合成及表征

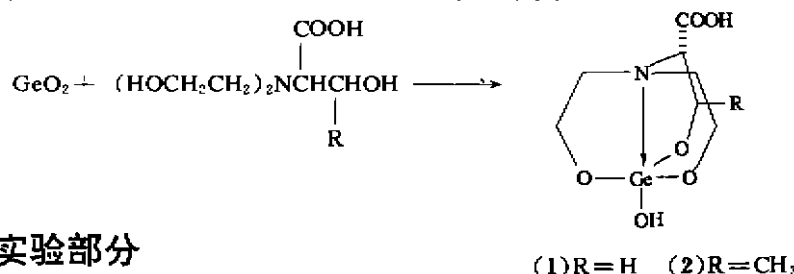
陶春元* 张康华

(九江师范专科学校化学系, 九江 332000)

本文报道了首次合成的具有手性的(4*S*)-1-羟基-4-羧基杂氮锆三环和(4*S*)-3-甲基-1-羟基-4-羧基杂氮锆三环,并运用 IR、¹H NMR、MS 等对其进行了表征。证据显示此化合物存在贯穿笼状结构的 N→Ge 配键。

关键词: 杂氮锆三环 手征性 合成

杂氮锆三环即 1-取代-2,8,9-三氧杂-5-氮杂-1-锆杂三环[3.3.3.0^{1,5}]十一烷是一类具有特殊配位结构的化合物,显示有抗癌活性及其它生物活性^[1],已引起人们的广泛兴趣^[2]。但迄今为止,尚未发现有关手征性杂氮锆三环的合成报道。已经熟知,手征性物质在生命运动中的作用是高度专一性的。因而,利用手征性配体试剂 L-N,N-双(β-羟乙基)丝氨酸及 L-N,N-双(β-羟乙基)苏氨酸与二氧化锆进行配位合成,首次分别获得具有手征性的(4*S*)-1-羟基-4-羧基杂氮锆三环(1)和(4*S*)-3-甲基-1-羟基-4-羧基杂氮锆三环(2)。



1 实验部分

1.1 试剂和分析方法

二氧化锆(C.P)。水经二次蒸馏,其余试剂及溶剂均为 AR 级。熔点:国产 X₄ 型显微熔点测定仪,温度计未校正;元素分析:Carlo-Erba 1106 元素分析仪;旋光度:WXG-4 园盘旋光仪;IR: Nicolet FT-IR 仪;¹H NMR: EM-360 型 60 MHz 核磁共振仪,TMS 内标 D₂O 作溶剂;MS: ZAB-HF-3F 质谱仪(FAB 衍生物法)。

1.2 配体的合成

按文献^[3]方法制备。

1.3 产物的合成

收稿日期:1997-04-04。 收修改稿日期:1997-05-29。

江西省自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者:陶春元,男,40岁,副教授,研究方向:具有生物活性的有机硅、锆化合物。

1.05 g (10.0×10^{-3} mol) GeO_2 与等摩尔量配体试剂加入 10 ml 水中,再加约 1 ml 吡啶,在 80 °C 下搅拌反应,直至混合物变为透明的均相液体,继续反应约 20 分钟,再减压蒸去吡啶和水。残余物用 DMF 重结晶,得白色粉末产物。

产物(1)产率 49.1%, m. p. 为 201-202 °C, $[\alpha]_D^{25} = -72.3$ ($C = 11.2 \times 10^{-3}$ g/ml, H_2O); $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{GeNO}_6$ 计算值(%): C 30.05, H 4.68, N 5.01; 实测值(%): C 29.86, H 5.00, N 5.25; $\nu_{\max}$: 3550s (O—H), 3210-2320m, b (O—H), 1723s, 1628m (C=O), 963 (N—C), 903s, 811s ($\text{Ge}-\text{O}$), 693m (N→Ge); δ_{H} : 2.70-3.20 (4H, m, $\text{NCH}_2 \times 2$), 3.30-3.90 (7H, m, $\text{NCH}_2\text{OCH}_2 \times 3$); m/e(%): 281 (M^+ , 21.3), 282 ($[\text{MH}]^+$, 4.7), 264 ($[\text{M}-\text{OH}]^+$, 51.2), 263 ($[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 100), 237 ($[\text{M}-\text{CO}_2]^+$, 7.2), 219 ($[\text{M}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}]^+$, 28.6)

产物(2)产率 58.3%, m. p. 为 178-179 °C, $[\alpha]_D^{25} = -45.5$ ($C = 10.8 \times 10^{-3}$ g/ml, H_2O); $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{GeNO}_6$, 计算值(%): C 32.70, H 5.14, N 4.76; 实测值(%): C 33.01, H 5.26, N 4.44, $\nu_{\max}$: 3548s (O—H), 3220-2421m, b (O—H), 1726s, 1630m (C=O), 970 (N—C), 908s, 910s ($\text{Ge}-\text{O}$), 690m (N→Ge); δ_{H} : 1.38 (3H, d, CH_3), 2.68-3.18 (4H, m, $\text{NCH}_2 \times 2$), 3.28-3.78 (6H, m, $\text{NCH}_2\text{OCH}_2 \times 2$); m/e(%): 295 (M^+ , 9.6), 296 ($[\text{MH}]^+$, 3.6), 277 ($[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 41.2), 251 ($[\text{M}-\text{CO}_2]^+$, 22.8), 233 ($[\text{M}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}]^+$, 100)。

2 结果与讨论

2.1 合成

反应以水为介质,在吡啶存在下才可顺利进行,在中性或酸性条件下则不能发生。这可能是因为配体分子的内盐形式^[4],使 N 原子不能给出电子与 Ge 形成配键,使产物不易生成或不能稳定存在。

2.2 IR

3550 cm^{-1} 左右的强吸收可归属于与 Ge 直接相连的 O—H,而 3200-2300 cm^{-1} 范围的宽吸收峰则是羧基中的 O—H 所致。特征的 $\text{Ge}-\text{O}$ 和 N→Ge^[5] 吸收峰均已观察到。值得指出的是伴随 1720-1730 cm^{-1} 的 C=O 峰,均存在 1628-1630 cm^{-1} 中等强度的吸收,这与硅的类似物^[7]极为相似,这可能也是由于环上羧基的存在,形成分子氢键所致。

2.3 ^1H NMR

NCH_2 的质子信号与配体试剂^[3]相比,均移向低场,而与简单杂氮锗三环^[8]的相接近。这说明配体分子已与 Ge 发生配位反应,并生成含 N→Ge 键的三环笼状结构。

2.4 MS

显示有分子离子峰。从裂片峰可明显看出,笼状环结构具有较高的稳定性,可归因于 N→Ge 配键的存在。也由于此,使 N 上不易接受质子,从而在 FAB-MS 谱中未发现质子化配体

峰^[9]。另外, Ge^{72} , Ge^{70} 同位素峰均明显伴随存在。

参 考 文 献

- [1] Lukevics, E.; Germane, S.; Zidermane, A.; Kravchenko, I. M.; Trusule, M.; Mironov, V. F.; Gar, T. K.; Khromova, N. Yu. *Khim. Farm. Zh.* 1984, 18, 154.
- [2] Wan, Y. J.; Verkade, J. G. *Inorg. Chem.* 1993, 32(1)79. 孙丽娟、刘 华、谢庆兰, 化学学报, 1994, 52, 921.
- [3] 陶春元、刘士军、陈广大, 江西科学, 1994, 12, 50.
- [4] 刘士军、陶春元、屈松生, 湘潭大学自然科学学报, 1995, 17(2), 66.
- [5] Kakimoto, N. *Japan Kokai*, 8431784.
- [6] Kakimoto, N.; Sato, K.; Takada, T.; Akiba, M. *Heterocycles*, 1985, 23, 1493.
- [7] 陶春元, 光谱学与光谱分析, 1994, 14(5), 39. 陶春元、余淑娟、谢宝华、严 平、吕正荣, 有机化学, 1997, 17, 176.
- [8] Kupce, E.; Liepins, E.; Lapsina, A.; *J. Organomet. Chem.* 1983, 251, 15.
- [9] Rozite, S.; Mazeika, I.; Lukevics, E. *J. Organomet. Chem.* 1990, 384, 257.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHIRAL GERMANTRANES

Tao Chunyuan Zhang Kanghua

(Department of Chemistry, Jiangsu Teachers' College, Jiangsu 332000)

Two chiral germantranes, (4*s*)-1-hydroxy-4-carboxylgermatrane and (4*s*)-3-methyl-1-hydroxy-4-carboxylgermatrane were synthesized by reaction of GeO_2 with L-N, N-bis(β -hydroxyethyl) serine and L-N, N-bis(β -hydroxyethyl)threonine, respectively, in the presence of pyridine and characterized by means of IR, ^1H NMR, FAB-MS. The data indicate that the transannular N $\rightarrow$ Ge dative bond is present.

Keywords: germantrane chirality synthesis