

高效液相色谱分离四氢-2-甲基-4-芳基-1,5-苯 骈硫氮杂茛的顺反异构体

金恒亮 杨福德 金 声

(北京大学化学系)

四氢-2-甲基-4-芳基-1,5-苯骈硫氮杂茛的结构式为: X可为: H、o-OCH₃、p-OCH₃、o-Br、o-NO₂、m-NO₂、p-NO₂、o-Cl、m-Cl、和p-Cl 我们曾报告了有关该类化合物的制备和立体化学^[1-5]。

合成产物(I)是顺式和反式两种异构体的混合物。根据构象分析和NMR谱分析,其中反式异构体具有扭船式构象,具有较高的熔点(II);顺式异构体具有椅式构象,熔点较低(III)。

我们曾用反相HPLC分离了四氢-2-甲基-4-硝苯基-1,5-苯骈硫氮杂茛和四氢-2-甲基-4-氯苯基-1,5-苯骈硫氮杂茛的邻、间、对位异构体的混合物^[6]。但是,顺反异构体未获分离。

分离顺反异构体以液-固色谱为佳^[7]。我们使用硅胶吸附剂,成功地分离了上述所有化合物的顺反异构体。分离中,我们参考了Snyder等提出的溶剂选择性三角形的方法^[8-10]。

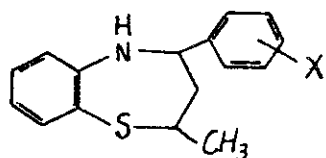
实 验 部 分

仪器: 色谱仪由1 ZJT型往复式柱塞泵(河北化工学院化工机械厂)、LC3波长可调式UV检测器(Pye-Unicam)、XWC-100A型记录仪(上海自动化仪表二厂)和Rheodyne公司的7125型定量进样阀组成。

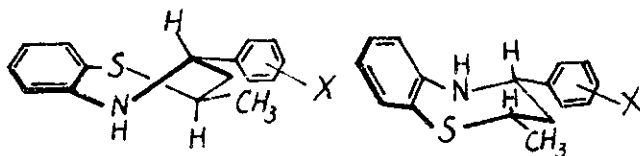
色谱柱: 北京分析仪器厂ZY₁₁₀₁型高效液相色谱柱,柱长150毫米,柱内径5毫米,填充YWG-SiO₂(5微米)。

移动相: 己烷为北京分析仪器厂精制品或德国Merck公司的化学纯品;乙酸乙酯为光谱纯级(Baker公司),其余试剂均为分析纯级,北京化工厂出品。

分离操作全部在室温下进行。



(I)



反应(II), 扭船式

顺式(III) 椅式

结果与讨论

我们根据溶剂选择性三角形分组^{〔8〕}，选择特性差别大的氯仿、乙醚和乙酸乙酯三种基本溶剂。己烷用以调节移动相的强度（通过 K' 值）。

分离使用的移动相组成* 表 1

移动相序号	氯仿	乙酸乙酯	乙醚	己烷	乙腈**
1	15	0	0	85	0.04
2	0	10	0	90	0
3	0	0	15	85	0.17
4	7.5	5	0	87.5	0.02
5	0	5	7.5	87.5	0.08
6	7.5	0	7.5	85	0.1
7	5	3.3	5	86.7	0.07

*体积比。 **重量百分数。

分离试验中所用移动相的组成如表 1 所示。乙腈的作用是为了减活吸附剂，使色谱过程稳定。各种组成的移动相，在分离中基本上是等强度的。

表 2 表明，各组移动相分离顺反异构体的相对保留值 (α) 均很大，故分离的分离度很好。图 1 是用溶剂 7 分离 o-Br 取代

(I) 的顺反异构体的色谱图。如果比较这七种溶剂对六种硝基取代的 (I) 的顺反异构体混合

溶剂 1—7 分离各种取代 (I) 的顺反异构体的相对保留值 表 2

取代基 X	$\alpha (K'_{反式}/K'_{顺式})$						
	1	2	3	4	5	6	7
H	1.55	1.43	1.20	1.27	1.39	1.69	1.53
o-OCH ₃	2.19	1.95	2.11	1.82	2.01	2.22	2.10
p-OCH ₃	2.47	3.59	2.58	2.32	2.67	2.82	2.09
o-Br	1.72	1.51	1.76	1.43	1.67	1.88	1.80
o-NO ₂	3.63	5.26	4.48	3.57	4.56	3.98	4.83
m-NO ₂	3.99	6.20	5.04	4.20	5.57	4.90	5.51
p-NO ₂	3.84	7.66	5.11	4.49	5.99	5.58	5.67
o-Cl	1.46	1.48	1.57	1.35	1.55	1.73	1.66
m-Cl	1.41	1.92	1.68	1.33	1.69	1.68	1.73
p-Cl	2.14	2.08	1.91	1.45	1.91	2.19	1.95

操作条件：柱，ZY₁₁₆₁、150 × 5 毫米（内径）；移动相，表 1 中 1—7 号；流量，0.75 毫升/分；压力 35 公斤/厘米²；检测，UV，254 nm，0.32 AUFS。

物的分离，则溶剂 1 给出较好的结果。这时，除顺式 m-NO₂ 和 p-NO₂ 异构体完全重叠，反式 m-NO₂ 和 p-NO₂ 异构体部分分离外，其余组分间的分离度均很好（图 2）。

由标准品对照法对部分样品作定量分析表明，合成产物 (I) 中，顺反异构体的含量是不相等的，即反应具有立体的选择性。此结果与由其它方法确定的结论一致^{〔5〕}。

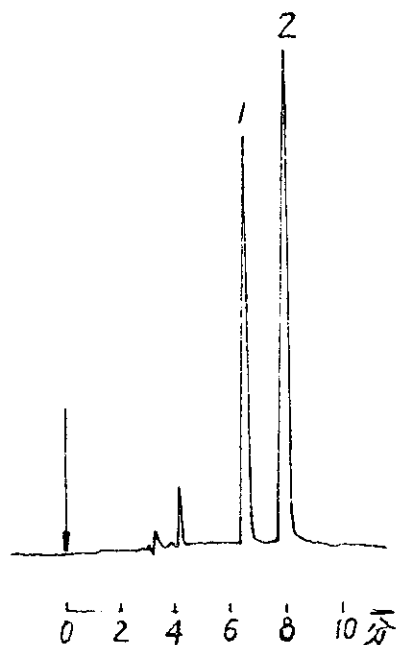


图1 溶剂7分离o-Br取代(I)顺反异构体的色谱图

操作条件: 除移动相为溶剂7(表1)外, 其它条件同表2。

色谱峰: 1. 顺式异构体
2. 反式异构体

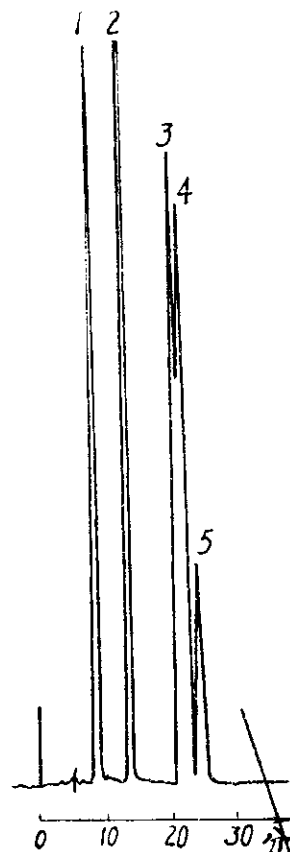


图2 溶剂1分离o-, m-和p-NO₂取代(I)的顺反异构体

操作条件: 除移动相为溶剂1, 流量0.63毫升/分, 检测灵敏度0.16AUFS外, 其它条件同表2。

色谱峰: 1. 顺式m-和p-NO₂异构体, 2. 顺式o-NO₂异构体, 3. 反式p-NO₂异构体, 4. 反式m-NO₂异构体, 5. 反式o-NO₂异构体。

致谢: 作者感谢北京分析仪器厂于长湖同志对本工作的帮助。

参 考 文 献

- [1] 邢其毅、金 声、李景波, 化学学报, 32, 247 (1966)。
- [2] 金 声、邢其毅, 科学通报, 25, 20(1980)。
- [3] Chai Wen-Gang, Weng Guang-Hui, Jin Sheng and Jin Heng-Liang, Org. Mass Spectr., 15, 643 (1980)。
- [4] 金 声、潘景岐、邢其毅, 1981年物理有机化学讨论会报告。
- [5] 邢其毅、金 声、刘 平、杨福德, 中国化学会五十周年学术报告会讨论文摘要集, P.215, 1982。
- [6] 张永亮, 北京大学毕业论文, 1983。
- [7] L.R.Snyder and J.J.Kirkland, Introduction to Modern Liquid Chromatography, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, p.356-358, 1979。
- [8] L.R.Snyder, J.Chromatogr.Sci., 16, 223 (1978)。
- [9] J.L.Glajch, J.J.Kirkland, K.M.Squire and J.M.Minor, J.Chromatogr., 199, 57(1980)。
- [10] J.L.Glajch, J.J.Kirkland L.R.Snyder, J.Chromatogr., 238, 269 (1982)。

(收稿日期: 1985年6月17日)