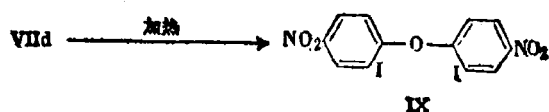
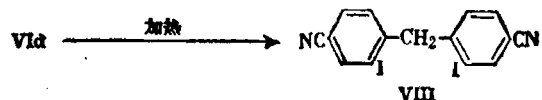


化合物(VId)	熔点	177—178°(分解)
化合物(VIe)	熔点	207—209°(分解)
化合物(VIIa)	熔点	232°(分解)
化合物(VIIb)	熔点	246°(分解)
化合物(VIIc)	熔点	245°(分解)
化合物(VIIId)	熔点	160°(分解)
化合物(VIIe)	熔点	167—168°(分解)

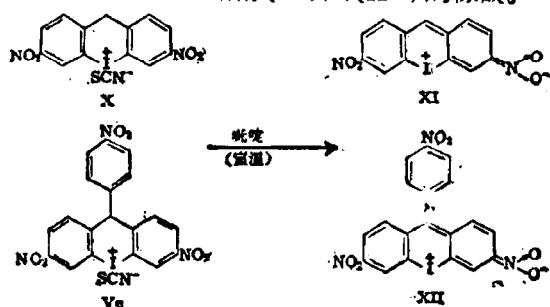
碘化物(VId)或碘化物(VIIId)在熔点温度进行热解,得到2,2'-二碘代-4,4'-二氰基二苯甲烷(VIII),熔点124—125°(148°时固化,231.5°时再熔融),或2,2'-二碘代-4,4'-二硝基二苯醚(IX),熔点165—167°。



化合物(V)、(VI)、(VII)的各种盐类的溶解度性质与一般三价有机碘盐(iodonium salts)相似,即:难溶于水及普通有机溶剂中,但能溶于85%甲酸中。

化合物(VI)及(VII)的各种盐类以稀氢氧化钠溶液或热吡啶处理,均无变色反应;但化合物(V)的各种盐类用稀氢氧化钠或热吡啶处理,则表现蓝紫色的变色反应,其硫氰酸盐(Ve)在室温时溶于吡啶中,得到深蓝紫色溶液。

至于前篇^[1]中所报告的3,6-二硝基二苯并碘六圆硫氰酸盐(X)*则溶于吡啶中成深蓝绿色溶液。从上述各化合物对吡啶所呈现变色反应的有无,以及本篇中所报告的3,6-二硝基-9-对硝基苯二苯并碘六圆的各种盐类在碱性介质中所表现的变色反应,可能是由于形成了醌式内盐结构(XI)及(XII)的缘故。



在相同条件下,4,4'-二硝基二苯硫醚与硫酸亚碘作用的产物已鉴定为4,4'-二硝基二苯醚,得不到含有硫碘的六员杂环化合物。

黄文魁 王其灏 陈淑英
(兰州大学化学系)
1956年11月28日

(1) 黄文魁, 化学学报, 22, 292(1956)。

* 前篇^[1]中硫氰酸盐(X)未有报告,现将其性质附此:淡黄色针状结晶,熔点167—167.5°(分解)(自85%甲酸中)。

有机锑化合物 II.

氧化4,4'-二苯醚-二腈(III)的合成

为了寻找防治血吸虫病药物,研究合成了一些在苯环上带有SbO基团的化合物。据作者了解,二苯醚的苯环上在对位、邻位或间位上具有SbO的化合物过去尚未有过。氧化4,4'-二苯醚-二腈(III)的制备方法如下:对位氯代硝基苯与二硫化钠反应得4,4'-二硝基二苯硫醚,把它氧化即成4,4'-二硝基二苯醚。4,4'-二硝基二苯醚还原后形成4,4'-二氨基二苯醚,经重氮化反应,把得到的重氮盐立刻与SbCl₃碱性甘油溶液作用即形成腈。此腈经过二氧化硫及碘化钠的还原就得到氧化4,4'-二苯醚-二腈(III)。

在把SbO(OH)₂基团引入4,4'-二氨基二苯醚分子内时,遇到了一些困难。按照Hamilton及Etzelmliller的方法⁽¹⁾,得到的二腈酸的产量非常低。在重氮化时,作者改用了44%硫酸来替代浓盐酸,这样二腈酸的产量提高了。二腈酸的净化⁽²⁾是用吡啶及浓盐酸的混合液作用生成的芳基-氯代-腈(V)酸杂胺苯(Pyridium aryl-chloro-antimonate) [(C₅H₅NH)⁺-(Cl₅Sb-C₆H₄-SO₂-C₆H₄-SbCl₅)-(C₅H₅NH)⁺]重结晶方法来处理的。

实验部分

4,4'-二硝基-二苯硫醚:

对位氯代硝基苯(65克)溶于100毫升乙醇中,同Na₂S₂乙醇溶液(50克Na₂S·9H₂O与3.2克硫黄)作用,制得4,4'-二硝基-二苯硫醚,产量为48克(85%)。用冰醋酸丙酮结晶数次,熔点为139°—140°。萨本铁、范繁和卞学铃⁽³⁾给它的熔点为151—153°, Burton和Davy⁽⁴⁾给它的熔点为156—157°, Matsukawa, Ohta和Shirakawa⁽⁵⁾给它的熔点为158—160°。

分析: C₁₂H₈O₄N₂S: 理论值 N%, 10.15

实验值 N%, 9.77; 9.82

4,4'-二硝基-二苯亚醚:

将4,4'-二硝基-二苯硫醚用浓硝酸氧化即得无色针状结晶,用苯重结晶,熔点178—179°。Matsukawa, Ohta和Shirakawa⁽⁵⁾给它的熔点为178°。

4,4'-二硝基-二苯醚:

将4,4'-二硝基-二苯硫醚首先用浓硝酸氧化。冷却后滴加路酸酐的浓溶液(5克路酸酐溶于极少量的水中,适使溶解)。在水浴上加热,搅拌(温度在50—60°之间)。倒入一升水中,过滤,用水洗产物,干燥,得18克(81%)。用冰醋酸重结晶得无色针状结晶,熔点252°。萨本铁⁽³⁾等给它的熔点为280—282°, Burton和Davy⁽⁴⁾给它的熔点为252—253°, Mat-

sukawa, Ohta 和 Imada⁽⁶⁾給它的熔点为 225°。

分析 $C_{12}H_8O_4N_2S$: 理論值 N%, 9.09

实验值 N%, 9.23; 9.27

4,4'-二氨基-二苯磺:

将 50 克鉄末加入 100 毫升水及 20 毫升濃盐酸中, 一面攪拌, 一面在水浴上加热。俟沒有氢气产生后, 将 18 克 4,4'-二硝基二苯磺加下。激烈攪拌 6 小时。用 10% 氢氧化鈉中和所得之溶液, 立刻有大量沉淀产生, 在 90° 烤干后用熱無水乙醇提取。濃縮溶液, 将此溶液倒入大量沸水中。冷却后即有針状与片状閃光結晶生成, 得 12 克 (75%)。用無水乙醇重結晶得淺米黃色片状結晶, 熔点 175°。薩本鉄⁽³⁾等給它的熔点为 174—175°, Burton 和 Davy⁽⁴⁾給它的熔点为 178°, Matsukawa, Ohta⁽⁶⁾等給它的熔点为 175°。

分析 $C_{12}H_{12}O_2N_2S$: 理論值 N%, 11.29

实验值 N%, 11.04, 10.80

4,4'-(二苯磺)-二腈(V)酸:

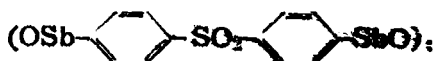
首先将 36 克 4,4'-二氨基-二苯磺加入 36 毫升濃硫酸与 150 毫升水。用冰冷却溶液至 0—5°, 攪拌, 立刻有白色硫酸盐产生。将亚硝酸鈉溶液 (25 克亚硝酸鈉溶于 50 毫升水中) 滴入硫酸盐溶液中, 进行重氮化反应; 温度始終保持 5° 以下。次将 101.1 克三氯化銻溶于 10 毫升熱盐酸中, 加 200 毫升甘油; 加过量的 5N 氢氧化鈉溶液使所生成之氢氧化銻沉淀溶解。用 3000 毫升冰水稀釋。随后将冷的重氮化合物溶液通过一毛細管 (伸入底部) 滴加到銻酸鈉溶液中进行銻化。激烈攪拌, 溶液需保持碱性, 必要时可加 10% 氢氧化鈉。放出氮气历 15 小时之久, 反应完畢后加盐酸使溶液近中性, 再通 CO_2 使呈中性。加热至 65—75° 左右, 杂质下沉即易过滤。滤液呈棕黄色。将稀醋酸滴加到滤液中, 即有大量沉淀产生, 大約 pH 在 4 左右。靜置二小时过滤, 得胶态沉淀。干燥后, 成淺粉紅色粉末, 得 32 克 (32%)。

粗制品的精制: 将 3 克粗制品溶解于盐酸甲醇混合液中 (1:1), 加入 16 毫升吡啶与盐酸的混合液 (8 毫升濃盐酸与 10 毫升吡啶) 作用, 生成結晶 “吡啶化合物”, 用甲醇盐酸溶液把它重結晶, 熔点 208—209°。再將此結晶溶解于 2% 碳酸鈉溶液中, 过滤去不溶解物。将 5% 盐酸逐漸滴加到澄清的溶液中, 即有大量沉淀产生。傾去上部水溶液, 过滤即得較純的 4,4'-(二苯磺)-二腈 (V) 酸。又將此产物溶于碳酸鈉溶液中, 再用 5% 盐酸沉淀, 重复处理, 所得产物放在硫酸真空干燥器中干燥。無熔点。

分析 $C_{12}H_{12}O_8SSb_2 \cdot 6H_2O$: 計算值 Sb%, 36.47

实验值 Sb%, 35.60

氧化 4,4'-(二苯磺)-二腈(III)



将 4 克 4,4'-(二苯磺)-二腈(V)酸溶于 24 毫升濃盐酸中。加 64 毫升甲醇, 另加二粒碘化鈉晶体。把二氧化硫气体通入溶液中。二小时后将冰冷的氨水加入上制的溶液中, 即有大量很松的沉淀产生。过滤, 用水洗数次, 干燥, 得淡粉紅粉末 2.5 克 (71.4%)。

重复將所得粗制品溶于甲醇盐酸与冰醋酸混合液中, 加氨水, 产生大量沉淀。过滤, 用水洗, 干燥 (恒温干燥器) 后进行分析。在 240° 熔結。此化合物不溶于水、乙二醇、甲醇及乙醇。

分析 $C_{12}H_8O_4SSb_2 \cdot 2H_2O$: 理論值 Sb%, 46.15

分析值 Sb%, 44.83

紀育禮 莫若瑩

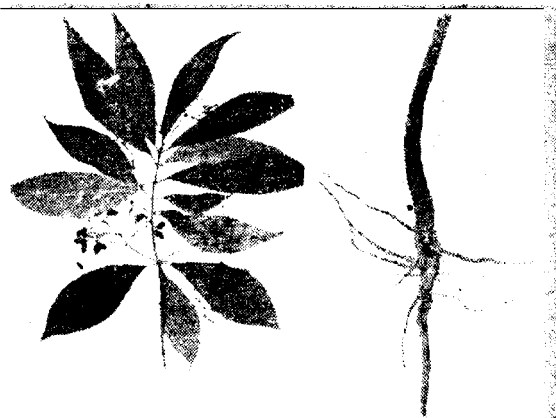
(中国医学科学院藥物学系)

1956 年 11 月 19 日

- [1] C. S. Hamilton and R. E. Etzelmillor, J. Am. Chem. Soc., 50, 3361 (1928).
- [2] G. O. Dook and H. G. Steinman, J. Am. Chem. Soc., 68, 1987 (1946).
- [3] 薩本鉄、范繁和卡学鈴, 中国化学会会志, 15, 55 (1947).
- [4] H. Burton and W. A. Davy, J. Chem. Soc., 542 (1946).
- [5] T. Matsukawa, B. Ohta and K. Shirakawa, J. Pharm. Soc. Japan, 69, 510 (1949).
- [6] T. Matsukawa, B. Ohta and T. Imada, J. Pharm. Soc. Japan, 77, 77 (1950).

中国蘿芙藤

蘿芙藤 (*Rauwolfia*) 为現代治疗高血压症最風行的藥物之一, 品种甚多。国外已做过比較詳細藥理及化学等研究工作的有 7 种, 其中最著名而应用最广的为印度蛇根草 (*Rauwolfia serpentina* Benth), 为我国患高血压症者所乐用。制剂多由国外进口, 往



圖一 中国蘿芙藤