(十) *N*-Substituted benzyl-6-chloro-2,3,4,9-tetrahydrofuro[2,3-*b*]-quinolin-3,4-dione (139-153) 之合成

N-Benzyl-6-chloro-2,3,4,9-tetrahydrofuro[2,3-*b*]-quinolin-3,4-dione (139) 之合成

取化合物 39（2.35g，0.01mole）懸著於 DMF 30 ml 中，加入無水 K_2CO_3（1.38 g，0.01 mole）加熱（約 50~60℃）使之溶解，加入 benzyl chloride（11.3g，0.1mole），反應 1 小時後加入冰水中，以 $CHCl_3$ 萃取，取 $CHCl_3$ 層，以無水 $MgSO_4$ 乾燥，減壓濃縮後，收集沉澱物以短程矽膠管柱層析（$CHCl_3$/EtOH）沖提，再以 MeOH 及 $CHCl_3$ 做再結晶，得白色棉絮狀結晶，為化合物 **139**(2.35 g, 72.31 %)，mp：222-225℃。光譜數據如下：MS *m/z*: 325; IR (KBr) cm^{-1} : 1721.0（C_3=O）, 1605.3（C_4=O）; UV λ_{max} nm (MeOH) (log ε): 222（4.79）; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ: 4.95（2H, s, H-2）, 5.57(2H, s, H-10）, 7.28-7.37（5H, m, Ar-H）, 7.65（1H, d, J=9.0 Hz, H-8 ）, 7.74（1H, dd, J=9.0Hz, 2.5Hz, H-7）, 8.07（1H, d, J=2.4Hz, H-5 ）; ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) δ: 46.70（C-10）, 76.48 （C-2）, 100.69（C-3a）, 119.60 （C-8）, 125.89（C-5）, 126.87（C-12, C-16）, 128.10（C-6）, 128.21（C-14）, 129.15（C-13, C-15）, 129.97（C-4a）, 133.20（C-7）, 134.80（C-11）, 137.12（C-8a）, 170.19（C-9a）,174.81（C-4）, 191.15（C-3）.

N-*o*-Methylbenzyl-6-chloro-2,3,4,9-tetrahydrofuro[2,3-*b*]quinolin-3,4-dione（140）之合成

取化合物 39（2.35g，0.01mole）和 *o*-methylbenzyl chloride（12.7g，0.1mole）為原料，比照化合物 139 的合成法及處理步驟，得化合物 140（1.96g，57.82 %），mp：278~283℃。光譜數據如下: MS *m/z*: 339; IR (KBr) cm^{-1} : 1728.8（C_3=O）, 1605.3（C_4=O）; UV λ_{max} nm (MeOH) (log ε): 220（4.86）; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ: 2.44（3H, s, C_{12}-C<u>H</u>$_3$）, 4.90（2H, s, H-2）, 5.51（2H, s, H-10）, 6.67（1H, d, J=7.5 Hz, H-13）, 7.04-7.26 (3H, m, Ar-H) 7.46（1H, d, J=9.0 Hz, H-8), 7.74（1H, dd, J=9.0 Hz, 2.6 Hz, H-7), 8.13（1H, d, J=2.6 Hz, H-5）; ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) δ: 18.90（C_{12}-<u>C</u>H$_3$）, 45.24（C-10）, 76.45（C-2）, 100.75（C-3a）, 119.71（C-8）, 124.20（C-6）, 125.91（C-4a）, 126.59（C-15）, 127.67（C-14）, 128.21（C-13）, 130.02（C-16）, 130.71（C-5）, 132.46（C-7）, 133.31（C-11）, 135.38（C-12）, 137.33（C-8a）, 170.29（C-9a）, 174.99（C-4）, 191.05（C-3）.

N-*m*-Methylbenzyl-6-chloro-2,3,4,9-tetrahydrofuro[2,3-*b*]quinolin-3,4-dione（141）之合成

取化合物 39（2.35g，0.01mole）和 *m*-methylbenzyl chloride（12.7g，0.1mole）為原料，比照化合物 139 的合成法及處理步驟，得化合物 141（1.98g，58.41 %），mp：242-245℃。光譜數據如下：MS *m/z*: 339; IR (KBr) cm^{-1} : 1713.3（C_3=O）, 1605.3（C_4=O）; UV λ_{max} nm (MeOH) (log ε): 220（4.84）; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ: 2.25（3H, s, C_{13}-C<u>H</u>$_3$）, 4.95（2H, s, H-2）, 5.52（2H, s, H-10）, 7.07-7.23 (4H, m, Ar-H), 7.63 (1H, d, J=9.0Hz, H-8), 7.71 (1H, dd, J=9.0Hz, 2.6Hz, H-7), 8.07 (1H, d, J=2.4Hz, H-5) ; ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) δ: 21.17（C_{13}-<u>C</u>H$_3$）, 46.72（C-10）, 76.46（C-2）, 100.70

（C-3a）, 119.60（C-8）, 123.86（C-6）, 125.88（C-4a）, 127.25（C-16 ）, 128.21（C-14）, 128.79（C-15）, 129.05（C-12）, 129.96（C-5）, 133.21（C-7）, 134.71（C-11）, 137.17（C-13）, 138.51（C-8a）, 170.22（C-9a）, 174.81（C-4）, 191.17（C-3）.

_N_-_p_-Methylbenzyl-6-chloro-2,3,4,9-tetrahydrofuro[2,3-_b_]quinolin-3,4-dione（142）之合成

取化合物 39（2.35g，0.01mole）**和** _p_-methylbenzyl chloride（12.7g，0.1mole）**為原料，比照化合物 139 的合成法及處理步驟，得化合物 142**（2.62g，77.29 %），mp：256~259℃。**光譜數據如下：**MS _m/z_: 339; IR (KBr) cm^{-1} : 1721.0（C_3=O）, 1605.3（C_4=O）; UV λ_{max} nm (MeOH) (log ε): 220（4.87）; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ: 2.24（3H, s, C_{14}-C$\underline{H}_3$）, 4.95（2H, s, H-2）, 5.52（2H, s, H-10）, 7.14 (2H, d, J=8.2Hz, H-13, H-15), 7.24 (2H, d, J=8.1Hz, H-12, H-16), 7.65 (1H, d, J=9.0Hz, H-8), 7.73 (1H, dd, J=9.0Hz, 1.8Hz, H-7), 8.07 (1H, d, J=2.4Hz, H-5); ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) δ: 20.85（C_{14}-$\underline{C}$H$_3$）, 46.52（C-10）, 76.46（C-2）, 100.66（C-3a）, 119.65（C-8）, 125.87（C-6）, 126.89（C-13, C-15）, 128.22（C-4）, 129.69（C-12, C-16）, 129.95（C-5）, 131.74（C-11）, 133.16（C-7）, 137.11（C-14）, 137.43（C-8a）, 170.18（C-9a）, 174.77（C-4）, 191.13（C-3）.

_N_-_m_-Methoxybenzyl-6-chloro-2,3,4,9-tetrahydrofuro[2,3-_b_]quinolin-3,4-dione（143）之合成

取化合物 39（2.35g，0.01mole）**和** _m_-methoxybenzyl chloride（14.3g，0.1mole）**為原料，比照化合物 139 的合成法及處理步驟，得化合物 143**（2.35g，66.20 %），mp：229~232℃。**光譜數據如下：**MS _m/z_: 355; IR (KBr) cm^{-1} : 1713.3（C_3=O）, 1605.3（C_4=O）; UV λ_{max} nm (MeOH) (log ε): 222（**log ε** =4.70）; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ: 3.71（3H, s, C_{13}-OC$\underline{H}_3$）, 4.95（2H, s, H-2）, 5.53（2H, s, H-10）, 6.83-6.88 (2H, m, H-14, H-16), 6.94 (1H, d , J=1.8Hz, H-12), 7.25 (1H, t , J=8.0Hz, H-15), 7. 65 (1H, d , J=9.0Hz, H-8), 7.75 (1H, dd, J=9.0Hz, 2.5Hz, H-7), 8. 08 (1H, d, J=2.4Hz, H-5) ; ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) δ: 46.65（C-10）, 55.32（C_{13}-O$\underline{C}$H$_3$）, 76.48（C-2）, 100.69（C-3a）, 112.96（C-14）, 113.20（C-8）, 118.67（C-12）, 119.60（C-16）, 125.88（C-6）, 128.20（C-4a）, 129.98（C-15）, 130.38（C-5）, 133.21（C-7）, 136.36（C-11）, 137.18（C-8a）, 159.84（C-13）, 170.21（C-9a）, 174.81（C-4）, 191.15 (C-3).

_N_-_p_-Methoxybenzyl-6-chloro-2,3,4,9-tetrahydrofuro[2,3-_b_]quinolin-3,4-dione（144）之合成

取化合物 39（2.35g，0.01mole）**和** _p_-methoxybenzyl chloride（14.3g，0.1mole）**為原料，比照化合物 139 的合成法及處理步驟，得化合物 144**（2.75g，77.46 %），mp：262~265℃。**光譜數據如下：**MS _m/z_: 355; IR (KBr) cm^{-1} : 1728.8（C_3=O）, 1605.3（C_4=O）; UV λ_{max} nm (MeOH) (log ε): 222（4.91）; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ: 3.70（3H, s, C_{14}-OC$\underline{H}_3$）, 4.95（2H, s, H-2）, 5.49（2H, s, H-10）, 6.89 (2H, d, J=8.7Hz, H-12, H-16), 7.31 (2H, d, J=8.7 Hz, H-13, H-15), 7.72-7.73 (2H, m, H-7, H-8), 8.07 (1H, d, J=2.0 Hz, H-5); ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) δ: 46.21（C-10）, 55.32（C_{14}-O$\underline{C}$H$_3$）, 76.44

（C-2）, 100.68（C-3a）, 114.50（C-13, C-15）, 119.69（C-8）, 125.87（C-6）, 126.55（C-4a）, 128.23（C-11）, 128.47（C-12, C-16）, 129.94（C-5）, 133.15（C-7）, 137.06（C-8a）, 159.10（C-14）,170.17（C-9a）, 174.71（C-4）, 191.16（C-3）.

_N_-_o_-Fluorobenzyl-6-chloro-2,3,4,9-tetrahydrofuro[2,3-_b_]quinolin-3,4-dione（145）之合成

取化合物 39（2.35g，0.01mole）**和** _o_-fluorobenzyl chloride（13.1g，0.1mole）**為原料，比照化合物 139 的合成法及處理得化合物 145**（2.05g，59.77 %），mp：247-250**℃。光譜數據如下：**MS *m/z*: 343; IR (KBr) cm^{-1} : 1721.0（C_3=O）, 1605.3（C_4=O）; UV λ_{max} nm (MeOH) (log ε): 221（4.82）; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ: 4.94（2H, s, H-2）, 5.61（2H, s, H-10）, 7.12-7.33 (4H, m, Ar-H), 7.63 (1H, d, J=9.0Hz, H-8), 7.78 (1H, dd, J=9.0Hz, 2.6Hz, H-7), 8.10 (1H, d, J=2.6Hz, H-5) ; ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) δ: 41.52（C-10）, 76.53（C-2）, 100.80（C-3a）, 115.76（C-8）, 116.17（C-13）, 119.23（C-6）, 121.58（C-11）, 121.86（C-4a）, 125.21（C-15）, 125.98（C-14）, 128.19（C-5）, 128.46（C-16）, 130.27（C-7）, 133.35（C-8a）, 137.11（C-12）, 170.21（C-9a）, 175.01（C-4）, 191.03（C-3）.

_N_-_m_-Fluorobenzyl-6-chloro-2,3,4,9-tetrahydrofuro[2,3-_b_]quinolin-3,4-dione（146）之合成

取化合物 39（2.35g，0.01mole）**和** _m_-fluorobenzyl chloride（13.1g，0.1mole）**為原料，比照化合物 139 的合成法及處理步得化合物 146**（2.12g，61.81 %），mp：233~235**℃。光譜數據如下：**MS *m/z*: 343; IR (KBr) cm^{-1} : 1721.0（C_3=O）, 1605.3（C_4=O）; UV λ_{max} nm (MeOH) (log ε): 222（log ε =4.74）; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ: 4.94（2H, s, H-2）, 5.59（2H, s, H-10）, 7.13-7.41 (4H, m, Ar-H), 7.63 (1H, d, J=9.0Hz, H-8), 7.75（1H, dd, J=9.0Hz, 2.6Hz, H-7）, 8.08 (1H, d, J=2.5 Hz, H-5) ; ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) δ: 46.23（C-10）, 76.51（C-2）, 100.83（C-3a）, 113.79（C-14）, 114.52（C-8）, 115.22（C-12）, 119.45（C-6）, 122.91（C-4a）, 125.93（C-16）, 128.25（C-15）, 130.01（C-5）, 131.21（C-7）, 133.24（C-11）, 137.06（C-8a）, 137.73（C-13）, 170.24（C-9a）, 174.87（C-4）, 191.19（C-3).

_N_-_p_-Fluorobenzyl-6-chloro-2,3,4,9-tetrahydrofuro[2,3-_b_]quinolin-3,4-dione（147）之合成

取化合物 39（2.35g，0.01mole）**和** 4-fluorobenzyl chloride（13.1g，0.1mole）**為原料，比照化合物 139 的合成法及處理步驟，得化合物 147**（2.71g，79.00 %），mp：232~234**℃。光譜數據如下：**MS *m/z*: 353; IR (KBr) cm^{-1} : 1721.0（C_3=O）, 1605.3（C_4=O）; UV λ_{max} nm (MeOH) (log ε): 220 (4.90）; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ: 4.94（2H, s, H-2）, 5.56（2H, s, H-10）, 7.13-7.21 (2H,m,H-13,H-15), 7.40-7.47 (2H,m,H-12,H-16), 7.67（1H, d, J=9.0Hz, H-8）, 7.44 (1H, dd, J=9.0Hz,2.5Hz,H-7), 8.06 (1H, d, J=2.3Hz, H=5) ; ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) δ: 46.04（C-10）, 76.48（C-2）, 100.76（C-3a）, 115.73（C-13）, 116.16（C-15）, 119.53（C-8）, 125.92（C-6）, 128.25（C-4a）, 129.11（C-12）, 129.28（C-16）, 130.00（C-5）, 130.97（C-7, C-11）, 133.20（C-8a）, 137.02（C-14）, 170.18（C-9a）, 174.80（C-4）, 191.14（C-3）.

_N_-_o_-Chlorobenzyl-6-chloro-2,3,4,9-tetrahydrofuro[2,3-_b_]quinolin-3,4-dione（148）之合成

取化合物 39（2.35g，0.01mole）**和** _o_-chlorobenzyl chloride（14.7g，0.1mole）**為原料，比照化合物 139 的合成法及處理步驟，得化合物 148**（2.22g，61.84 %），mp：270-275℃。**光譜數據如下：**MS _m/z_: 359; IR (KBr) cm^{-1} : 1728.8（C_3=O）, 1605.3（C_4=O）; UV λ_{max} nm (MeOH) (log ε): 220（4.75）; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ: 4.92（2H,s,H-2）, 5.58（2H,s,H-10）, 7.03（1H, d, J=1.4Hz, H-16）, 7.23-7.36 (2H,m,H-14,H-15）,7.49 (1H,d,J=9.0Hz,H-8), 7.58 (1H,d,J=9.0Hz,H-13), 7.77 (1H, dd, J=9.0Hz, 2.6Hz, H-7), 8.13 (1H, d, J=2.6Hz, H-5) ; ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) δ: 45.13（C-10）, 76.57（C-2）, 100.89（C-3a）, 119.30（C-8）, 126.00（C-6）, 127.29（C-4a）, 128.13（C-14, C-15）, 129.84（C-13）, 130.04（C-5, C-16）, 131.66（C-7）, 131.85（C-12）, 133.45（C-11）, 137.23（C-8a）, 170.30（C-9a）, 175.05（C-4）, 191.04（C-3）.

_N_-_m_-Chlorobenzyl-6-chloro-2,3,4,9-tetrahydrofuro-[2,3-_b_]quinolin-3,4-dione（149）之合成

取化合物 39（2.35g，0.01mole）**和** _m_-chlorobenzyl chloride（14.7g，0.1mole）**為原料，比照化合物 139 的合成法及處理步驟，得化合物 149**（2.35g，65.46%），mp：245~248℃。**光譜數據如下：**MS _m/z_: 359; IR (KBr) cm^{-1} : 1721.0（C_3=O）, 1605.3（C_4=O）; UV λ_{max} nm (MeOH) (log ε): 221（4.67）; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ: 4.94（2H, s, H-2）, 5.58（2H, s, H-10）, 7.29-7.38 (3H, m, H-14, H-15, H-16), 7.51 (1H, s, H12), 7.63 (1H, d, J=9.0Hz, H-8), 7.76 (1H, dd, J=9.0Hz, 2.6Hz, H=7), 8.09 (1H, d, J=2.6Hz, H-5) ; ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) δ: 46.15（C-10）, 76.52（C-2）, 100.87（C-3a）, 119.46（C-8）, 125.46（C-6）, 125.96（C-4a）, 126.86（C-16）, 128.17（C-12, C-14）, 130.04（C-15）, 131.03（C-5）, 133.28（C-13）, 133.83（C-7）, 137.06（C-11）, 137.40（C-8a）, 170.26（C-9a）, 174.91（C-4）191.21（C-3）.

_N_-_p_-Chlorobenzyl-6-chloro-2,3,4,9-tetrahydrofuro[2,3-_b_]quinolin-3,4-dione（150）之合成

取化合物 39（2.35g，0.01mole）**和** _p_-chlorobenzyl chloride（14.7g，0.1mole）**為原料，比照化合物 139 的合成法及處理步驟，得化合物 150**（2.85g，79.39%），mp：253-255℃。**光譜數據如下：**MS _m/z_: 359; IR (KBr) cm^{-1} : 1721.0（C_3=O）, 1605.3（C_4=O）; UV λ_{max} nm (MeOH) (log ε): 222（4.87）; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ: 4.94 (2H, s, H-2）, 5.57 (2H, s, H-10）, 7.39 (4H, s, Ar-H), 7.64 (1H, d, J=9.0Hz, H-8), 7.75 (1H, dd, J=9.0Hz, 2.6Hz,H=7), 8.08 (1H, d, J=2.4Hz, H-5) ; ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) δ: 46.09（C-10）, 76.50（C-2）, 100.77（C-3a）, 119.51（C-8）, 125.94（C_6）, 128.24（C-4a）, 128.90（C-13, C-15）, 129.08（C-12, C-16）, 130.03（C-5）, 132.76（C-14）, 133.25（C-7）, 133.88（C-11）, 137.03（C-8a）, 170.21（C-9a）, 174.84（C-4）, 191.14（C-3）.

***N*-*o*-Nitrobenzyl-6-chloro-2,3,4,9-tetrahydrofuro[2,3-*b*]quinolin-3,4-dione（151）之合成**

取化合物 39（2.35g，0.01mole）**和** *o*-nitrobenzyl chloride（15.8g，0.1mole）**為原料，比照化合物 139 的合成法及處理步驟， 得化合物 151**（2.11g，57.03%），mp：280-285℃。**光譜數據如下：**MS *m/z*: 370; IR (KBr) cm^{-1} : 1721.0（C_3=O）, 1605.3（C_4=O）; UV λ_{max} nm (MeOH) (log ε): 221（4.81）; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ: 4.89 (2H, s, H-2）, 5.93 (2H, s, H-10）, 7.11 (1H, m, H-16), 7.58-7.63 (2H, m, H-14, H-15), 7.67(2H, d, J=1.3Hz, H=7, H-8), 8.12 (1H, s, H-5), 8.27 (1H, m, H-13) ; ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) δ: 45.31（C-10）, 76.55（C-2）, 100.97（C-3a）, 119.77（C-8）, 125.92（C-6）, 126.02（C-13）, 127.19（C-4a）, 128.25（C-14）, 129.34（C-16）, 130.18（C-5）, 130.25（C-11）, 133.26（C-7）, 135.03（C-15）, 137.26（C-8a）, 147.32（C-12）, 170.44（C-9a）, 175.25（C-4）, 191.04（C-3）.

***N*-*m*-Nitrobenzyl-6-chloro-2,3,4,9-tetrahydrofuro[2,3-*b*]quinolin-3,4-dione（152）之合成**

取化合物 39（2.35g，0.01mole）**和** *m*-nitrobenzyl chloride（15.8g，0.1mole）**為原料，比照化合物 139 的合成法及處理步驟，得化合物 152**（2.32g，62.70 %），mp：294-298℃。**光譜數據如下：**MS *m/z*: 370; IR (KBr) cm^{-1} : 1713.3（C_3=O）, 1605.3（C_4=O）; UV λ_{max} nm (MeOH) (log ε): 219（log ε =4.71）; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ: 4.94 (2H, s, H-2）, 5.74 (2H, s, H-10）, 7.61 (1H, m, H-16), 7.71~7.75 (3H, m, H-7, H-8, H-15), 8.11 (1H, d, J=2.3Hz, H-5), 8.15 (1H, d, J=1.1Hz, H-14), 8.31 (1H, d, J=7.1Hz, H-12); ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) δ: 46.04（C-1O）, 76.56（C-2）, 100.92（C-3a）, 119.43（C-8）, 122.16（C-14）, 123.07（C-6）, 126.02（C-4a）, 128.30（C-12）, 130.11（C-15）, 130.74（C-5）, 133.21（C-7）, 133.34（C-16）, 137.03（C-11）, 137.23（C-8a）, 148.30（C-13）, 170.26（C-9a）, 175.02（C-4）, 191.14（C-3）.

***N*-*p*-Nitrobenzyl-6-chloro-2,3,4,9-tetrahydrofuro[2,3-*b*]quinolin-3,4-dione（153）之合成**

取化合物 39（2.35g，0.01mole）**和** *p*-nitrobenzyl chloride（15.8g，0.1mole）**為原料，比照化合物 139 的合成法及處理步驟得化合物 153**（2.78g，75.14 %），mp：>300℃。**光譜數據如下：**MS *m/z*: 370; IR (KBr) cm^{-1} : 1721.0（C_3=O）, 1605.3（C_4=O）; UV λ_{max} nm (MeOH) (log ε): 219（4.86）; ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ: 4.94 (2H, s, H-2）, 5.74 (2H, s, H-10）, 7.60-7.64 (3H, m, H-8, H-12, H-16), 7.75 (1H, dd, J=9.0Hz, 2.6Hz, H-7), 8.11 (1H, d, J=2.5Hz, H-5), 8.18 (2H, d, J=8.7Hz, H-13, H-15) ; ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) δ: 46.29（C-10）, 76.56（C-2）, 100.87（C-3a）, 119.38（C-8）, 124.15（C-13, C-15）, 126.03（C-6）, 128.14（C-12, C-16）, 128.28（C-4a）, 130.14（C-5）, 133.32（C-7）, 137.04（C-11）, 142.60（C-8a）, 147.35（C-14）, 170.26（C-9a）, 174.97 (C-4), 191.08（C-3）.