

双冠醚化合物的合成研究

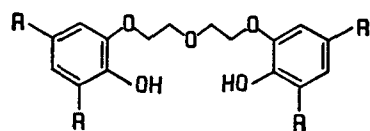
III. 一类新的双冠醚的合成

牛长荣* 吴成泰 牟文谕 刘虹

(武汉大学化学系, 武汉)

邻苯二酚、3, 5-二叔丁基邻苯二酚分别与 1, 5-二氯-3-氧(杂)戊烷在碱性条件下反应, 合成了开链冠醚化合物(1a-b). 1a-b 与环氧氯丙烷在氢氧化钠正丁醇中缩合, 得到相应的 6-羟基二苯并-16-冠-5(2a-b). 化合物 2a-b 分别与丁二酰氯、壬二酰氯在无水苯中反应, 生成了两种新的酯型双冠醚化合物 3a-b; 2a-b 分别与 1, 3-二溴丙烷、1, 4-二溴丁烷、1, 5-二溴戊烷、1, 8-二氯-3, 6-二氧(杂)辛烷及 1, 11-二氯-3, 6, 9-三氧(杂)十一烷在无水二氧六环中反应, 得到了四种新的醚型双冠醚化合物 4a-e.

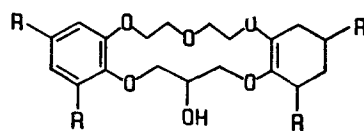
由于双冠醚化合物具有协同作用, 所以用于制作离子选择电极, 其性能优于单冠醚化合物^[1]; 作为相转移催化剂双冠醚亦优于相应的单冠醚^[2]. 为此, 我们合成了一类新的酯型和醚型双冠醚化合物 3a-b 和 4a-e. 同时, 由于这些双冠醚化合物的桥头结构和桥链不同, 可能对双冠醚的脂溶性, 配位选择性和相转移催化性能产生不同的影响.



1a-b

1a: R=H;

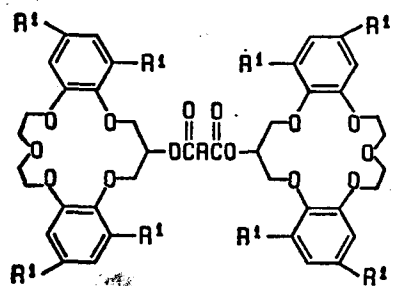
1b: R=t-C₄H₉.



2a-b

2a: R=H;

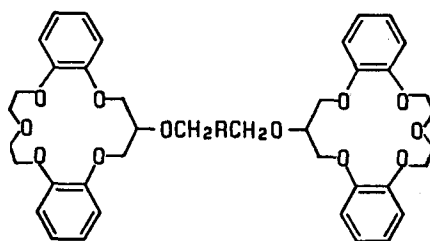
2b: R=t-C₄H₉.



3a-b

3a: R¹=H, R=-(CH₂)₇;

3b: R¹=t-C₄H₉, R=-(CH₂)₂.



4a-e

4a: R=-CH₂-; 4b: R=-(CH₂)₂;

4c: R=-(CH₂)₃; 4d: R=-CH₂OCH₂CH₂OCH₂-;

4e: R=-CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂-.

上述冠醚化合物除 **1a** 和 **2a** 外,余者迄今尚未见有文献报道。冠醚化合物 **1b**, **2b**, **3a—b** 和 **4a—e** 的结构得到元素分析,红外光谱,核磁共振谱和质谱数据的证实。

实 验

熔点在 7905 型显微熔点仪上测定,温度计未经校正,元素分析用 Perkin-Elmer 204B 型元素自动分析仪测定。IR 用岛津 IR-450 型红外分光光度计测定, KBr 压片。¹H NMR 用 Varian EM360L 60Hz 核磁共振仪测定, TMS 为内标。MS 用英国 VG 公司 2AB 3F 高分辨质谱仪测定。试剂: 三种 α , ω -二溴代烷重蒸。丁二酰氯, 壬二酰氯, 1, 8-二氯-3, 6-二氧(杂)辛烷和 1, 11-二氯-3, 6, 9-三氧(杂)十一烷自制。

6-羟基二苯并冠醚化合物 **2a**, **2b** 的合成

2a 的合成 **1a** 按文献[3]方法合成。再从 **1a** 按文献[4]方法合成 **2a**, 为无色棒形结晶, 产率 71%, m.p. 122—123°C (文献[4] m.p. 122—123°C)。

2b 的合成 按文献[5]方法合成 **1b**, 为无色针晶, 产率 65%, m.p. 128—129°C (与文献值相符)。再从 **1b** 按文献[3]方法合成 **2b**。在氮气保护下将 10.28 g (20 mmol) **1b**, 500 mL 正丁醇和 1.6 g (40 mmol) 氢氧化钠放入反应瓶中, 搅拌并加热至 55—60°C, 反应 1 h。将 1.85 g (20 mmol) 环氧氯丙烷溶于 100 mL 正丁醇于 3 h 内滴入反应瓶中, 在此温度下继续反应 10 h。冷至室温, 用浓盐酸酸化。减压蒸去大部分溶剂, 然后边加水边蒸馏直至除尽正丁醇, 冷却得到固体物, 压干, 经硅胶柱层析, 乙醚淋洗, 第一组分蒸去溶剂得到无色针晶, m.p. 128—129°C。经鉴定为原料 **1b**。第二组分蒸去乙醇后得到的固体用 60—90°C 的石油醚重结晶得 2.49 g 白色粉末 **2b**, 产率 22.5%, m.p. 202—203°C。C₃₅H₅₄O₆ (计算值: C, 73.54; H, 9.53。实测值: C, 73.31; H, 9.20)。 ν_{\max} : 3450 (br, OH), 2940, 2890 (s, CH₂, CH₃), 1570, 1480 (s, Ar), 1215, 1235 (s, ArOCH₂), 1135, 1075 (s, CH₂OCH₂), 1360, 1390 (m, CH₃), 769 (m, 芳环四取代) cm⁻¹。 δ_{H} (CDCl₃ + CF₃CO₂D): 7.00 (4H, s, 苯环氢), 4.20—4.50 (8H, t, 4 × ArOCH₂), 3.65—4.05 (4H, t, CH₂OCH₂), 3.70—3.80 (1H, m, CH), 3.00—3.16 (1H, m, OH, D₂O 交换后消失), 1.50—1.54 (36H, s, 12 × CH₃) ppm。m/z (EI, 70 eV, 下同): 570 (M⁺)。

酯型双冠醚化合物 **3a**, **3b** 的合成

3a 的合成 按文献[1]方法制备。粗产品用无水乙醇重结晶得白色粉末, 产率 83%, m.p. 132—134°C。C₄₇H₅₆O₁₄ (计算值: C, 66.80; H, 6.68。实测值: C, 66.49; H, 6.36)。 ν_{\max} : 2900, 2860 (s, CH₂), 1730 (s, C=O), 1590, 1490 (s, Ar), 1250, 1220 (s, ArOCH₂), 1110, 930 (s, CH₂OCH₂), 830 (m, 芳环二取代) cm⁻¹。 δ_{H} (CDCl₃): 6.87 (16H, 苯环氢), 5.12—5.16 [2H, m, 2 × HCOC(O)OH₂], 4.00—4.10 (16H, t, 8 × ArOCH₂), 3.90—4.05 (8H, t, 2 × CH₂OCH₂), 2.10—2.31 [4H, t, 2 × OC(O)CH₂], 1.25—1.33 [10H, m, (CH₂)₅] ppm。m/z: 844 (M⁺)。

3b 的合成 按 **3a** 的方法合成, 粗产品用 60—90°C 石油醚重结晶, 得无色针状晶体, 产率 91%, m.p. 315—317°C。C₇₄H₁₁₀O₁₄ (计算值: C, 72.67; H, 9.00。实测值: C, 72.29; H, 8.65)。 ν_{\max} : 2960, 2910 (s, CH₂, CH₃), 1736 (s, C=O), 1572, 1480 (s, Ar), 1310, 1335 (s, ArOCH₂), 1155 [m, CH₂OC(O)], 1135, 1070 (s, CH₂OCH₂), 1362, 1392 (m, CH₃), 760 (m, 芳环四取代) cm⁻¹。 δ_{H} : 6.94 (8H, s, 苯环氢), 5.72—5.76 (2H, m, 2 × CH), 4.60—

4.64(8H, d, $4 \times \text{ArOCH}_2\text{CH}$), 4.10—4.20(8H, t, $4 \times \text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.00—4.03(8H, t, $2 \times \text{CH}_2\text{OCH}_2$), 2.93—2.98[4H, t, $2 \times \text{OC(O)CH}_2$], 150(72H, s, $24 \times \text{CH}_3$)ppm.

醚型双冠醚化合物 4a—e 的合成

4a 的合成 氮气流下, 1.04 g (3 mmol) **2a**, 40 mL 无水苯, 20 mL 无水二氧六环在反应瓶中加热至回流, 分次加入 0.81 g (3.5 mmol) 金属钠, 待反应瓶中不再冒氢气泡时, 将 0.3 g (1.5 mmol) 1, 3-二溴丙烷溶于 20 mL 无水苯于 1 h 内滴入反应瓶, 继续回流 25 h, 冷至室温. 过滤, 减压蒸去大部分溶剂, 再边加水边蒸馏直至除尽二氧六环. 得红棕色粘稠物, 经硅胶柱层析, 无水乙醇和苯 1:2(v/v) 淋洗, 浓缩淋洗液, 冷至室温, 析出白色固体, 用无水乙醇重结晶得无色结晶, 重 1.23 g, 产率 56%, m.p. 84—86°C. $\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{O}_{12}$ (计算值: C, 67.20; H, 6.60. 实测值: C, 66.86; H, 6.29). ν_{\max} : 3100, 2950, 2900(s, CH_2), 1600, 1510(s, Ar), 1320, 1250(s, ArOCH_2), 1135(s, CH_2OCH_2), 825(m, 芳环二取代) cm^{-1} . δ_{H} : 6.70(16H, s, 苯环氢), 4.00—4.10(8H, t, $4 \times \text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.90—3.98(12H, t, $2 \times \text{CH}_2\text{OCH}_2$, $2 \times \text{CH}_2\text{OCH}$), 3.84—3.96(8H, d, $4 \times \text{ArOCH}_2\text{CH}$), 3.80—3.83(2H, m, $2 \times \text{CH}$), 1.70(2H, m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ppm. m/z : 732(M^+).

4b 的合成 按 **4a** 方法合成, 粗产品用无水乙醇重结晶得无色结晶 1.34 g, 产率 60%, m.p. 80—82°C. $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{O}_{12}$ (计算值: C, 67.54; H, 6.75. 实测值: C, 67.33; H, 6.42). ν_{\max} : 3050, 2950, 2890(s, CH_2), 1600, 1505(s, Ar), 1315, 1250(s, ArOCH_2), 1135, 1075(s, CH_2OCH_2), 826(m, 芳环二取代) cm^{-1} . δ_{H} : 6.70(16H, s, 苯环氢), 4.00—4.13(8H, t, $4 \times \text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.91—3.96(12H, t, $2 \times \text{CH}_2\text{OCH}_2$, $2 \times \text{CH}_2\text{OCH}$), 3.75—3.87(8H, d, $4 \times \text{ArOCH}_2\text{CH}$), 3.65—3.73(2H, m, $2 \times \text{CH}$), 1.70(4H, m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ppm. m/z : 746(M^+).

4c 的合成 用 **4a** 方法合成, 粗产品用无水乙醇重结晶得无色结晶 1.32 g, 产率 58%, m.p. 76—78°C. $\text{C}_{43}\text{H}_{52}\text{O}_{12}$ (计算值: C, 67.88; H, 6.89. 实测值: C, 67.54; H, 6.61). ν_{\max} : 3050, 2950, 2910(s, CH_2), 1600, 1505(s, Ar), 1250, 1305(s, ArOCH_2), 1134(s, CH_2OCH_2), 828(m, 芳环二取代) cm^{-1} . δ_{H} : 6.80(16H, 苯环氢), 4.02—4.16(8H, t, $4 \times \text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3.98—4.00(12H, t, $2 \times \text{CH}_2\text{OCH}_2$, $2 \times \text{CH}_2\text{OCH}$), 3.88—3.96(8H, d, $4 \times \text{ArOCH}_2\text{CH}$), 3.76—3.85(2H, m, $2 \times \text{CH}$), 1.60(6H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm. m/z : 760(M^+).

4d 的合成 按 **4a** 的方法先制备成钠盐, 将 1.5 mmol 的 1, 8-二氯-3, 6-二氧(杂)辛烷和 20 mL 无水苯混合液于 1 h 内滴入反应瓶, 回流 20 h, 冷至室温, 过滤, 减压蒸去溶剂, 冷却析出棕色固体. 用 15 mL (5×3 mL) 乙醚洗涤, 压干, 粗产物经硅胶柱层析, 二氯甲烷淋洗, 浓缩淋洗剂至约 10 mL, 滴加 60—90°C 干石油醚 5 mL 立即析出沉淀, 抽滤, 干燥得白色粉末, 用石油醚重结晶两次得无色粉末 0.56 g, 产率 23%, m.p. 90—92°C. $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{O}_{14}$ (计算值: C, 65.49; H, 6.75. 实测值: C, 65.66; H, 6.42). ν_{\max} : 2950, 2900(s, CH_2), 1600, 1510(s, Ar), 1320, 1250(s, ArOCH_2), 1135, 1080(s, CH_2OCH_2), 828(m, 芳环二取代) cm^{-1} . δ_{H} : 6.75(16H, s, 苯环氢), 3.96—4.00(8H, t, $4 \times \text{ArOCH}_2$), 4.04—4.20(2H, m, $2 \times \text{CH}$), 3.75—3.94(28H, t, $4 \times \text{ArOCH}_2\text{CH}$, $4 \times \text{CH}_2\text{OCH}_2$, $2 \times \text{CH}_2\text{OCH}$) ppm. m/z : 806(M^+).

4e 的合成 按 **4d** 方法进行, 得白色粉末 0.46 g, 产率 18%, m.p. 79—81°C. $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{O}_{15}$ (计算值: C, 65.08; H, 6.65. 实测值: C, 64.76; H, 6.46). ν_{\max} : 2950, 2600(s, CH_2), 1600, 1510(s, Ar), 1315, 1250(s, ArOCH_2), 1135, 1075(s, CH_2OCH_2), 829(m, 芳环二取

代) cm^{-1} . δ_{H} : 6.75(16H, s, 苯环氢), 3.90—4.00(8H, t, $4 \times \text{ArOCH}_2$), 4.05—4.15(2H, m, $2 \times \text{CH}$), 3.70—3.96(32H, t, $4 \times \text{ArOCH}_2\text{CH}$, $2 \times \text{CH}_2\text{OCH}_2$, $2 \times \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$). m/z : 850(M^+).

参 考 文 献

- [1] 牛长荣, 吴成泰, 石正经, 翁 伟, 化学学报, **1986**, *44*, 535.
- [2] 牛长荣, 武汉大学学报(自然科学版), 待发表.
- [3] 牛长荣, 宋建高, 夏雄兵, 李明向, 吴成泰, 武汉大学学报(自然科学版), **1983**, *3*, 83.
- [4] Gwi, S. H.; Richard, A. B.; Lucinda, L. S.; Jong, G. L., *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 3575.
- [5] 牛长荣, 吴成泰, 牟文谕, 胡永栓, 待发表.

Studies on Synthesis of Biscrown Ether Compounds

III. Synthesis of Some New Bi-Ccrown Ethers

Niu, Chang-Rong* Wu, Cheng-Tai Mou, Wen-Yu Liu Hong

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

Abstract

The open chain crown **1a—1b** have been conveniently Synthesized from the reaction of catechol, 3, 5-di-*t*-butyl-catechol with 1, 5-di-chloro-3-oxapentane under basic condition respectively. Condensation of **1a—1b** with epichlorohydrin gave 6-hydroxyl-dibenzo-16-crown-5 compounds **2a—2b**. Two new biscrown ether esters **3a—3b** were obtained by the reaction of **2a—2b** with succinic and nonanedioyl chlorides in anhydrous benzene respectively. Reaction of **2a—2b** with various α, ω -dihalides gave four new biscrown ether compounds **4a—4e** connected by ether linkage.