

冠醚化合物的合成

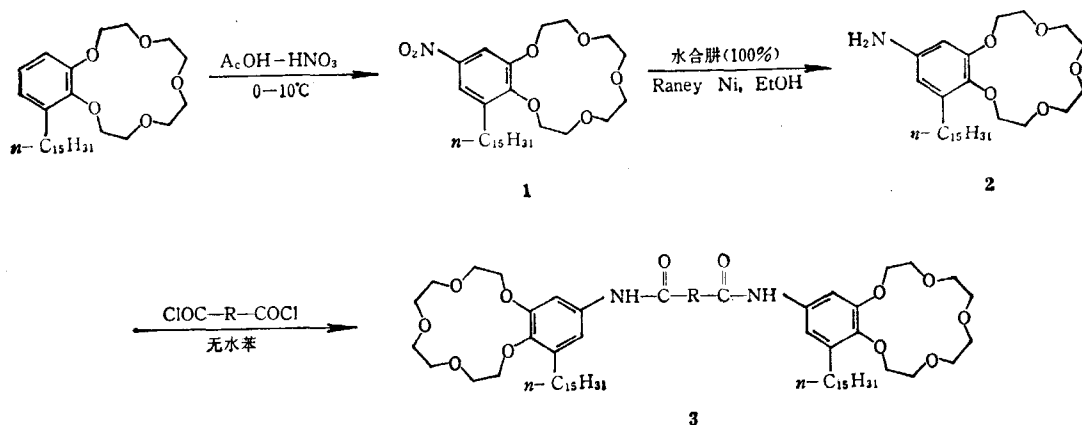
X. 双酰胺双-(3'-正十五烷基-苯并-15-冠-5)的合成

石正金 曾凡 黄载福*

(武汉大学环境科学系, 武汉)

目前, 双冠醚的合成与应用发展很快, 尤其是作为离子选择电极的中性载体, 双冠醚已显示出其优越性^[1-4], 作者曾对 3'-正十五烷基苯并(二苯并)冠醚作了较详细的叙述^[5].

3'-正十五烷基苯并冠醚分子中带有脂溶性长链烷基, 用于制作钾离子选择电极, 其电极性能极为良好^[6]. 3'-正十五烷基苯并冠醚是以 3-正十五烷基邻苯二酚(俗称饱和漆酚)为原料合成的. 为了进一步利用我国的生漆资源和开发其应用范围, 以便改进电极性能和研究中性载体结构和性能的关系, 我们设计并合成了 3'-正十五烷基-5'-硝基-苯并-15-冠-5(**1**)、3'-正十五烷基-5'-氨基-苯并-15-冠-5(**2**) 和十种双酰胺双 (3'-正十五烷基-苯并-15-冠-5) (**3a—3j**), 其合成路线如下:



3a R=1, 2-C₆H₄; **3b** R=1, 3-C₆H₄; **3c** R=1, 4-C₆H₄; **3d** R=1, 2, 6-(OCH₃)C₆H₃; **3e** R=2, 6-C₆H₃N; **3f** R=(CH₂)₂; **3g** R=(CH₂)₄; **3h** R=(CH₂)₆; **3i** R=(CH₂)₈; **3j** R=CH₂OCH₂

实 验

IR 用 FT-170SX 型仪测定, KBr 压片或薄膜. ¹H NMR 用 EM-360 型仪测定, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标, MS 用 ZAB-3F 型仪测定, 双冠醚的电离方式采用快原子轰击. 所用各种二酰氯由自己合成, 其他试剂均为分析纯或化学纯. 3'-正十五烷基苯并-15-冠-5 按文献 [7] 合成, m. p. 49—50°C, 产率 37%.

1 的合成 称取 10 g (0.021 mol) 3'-正十五烷基苯并-15-冠-5, 溶于 50 mL 氯仿中, 在冷却和搅拌下, 于 2 h 内滴加 35 mL 冰醋酸及 10 mL 浓硝酸混合液, 然后在 10°C 下继续搅拌

26 h, 加碱至 pH 为 7—8, 分出氯仿层, 水洗, 干燥, 蒸除氯仿, 用甲醇结晶, 得 7.4 g 浅黄色针晶, m. p. 78—79°C, 产率 68%, $C_{20}H_{49}O_7N$ (计算值: C, 66.95; H, 9.37; N, 2.68. 实测值: C, 66.44; H, 9.14; N, 2.48). ν_{\max} : 2910, 2850(C—H); 1520, 1470, 1350(Ar, Ar—NO₂), 1300, 1140, 1080(Ar—O—C, C—O—C), 880(孤立 Ar—H), 720($n-C_{15}H_{31}$) cm^{-1} . δ_H : 0.78—0.94(3H, t, CH₃), 1.21[26H, s, (CH₂O)₁₃], 2.60—2.65(2H, m, ArCH₂), 3.50—4.13(16H, m, 4×OCH₂CH₂O), 7.23—7.45(2H, m, Ar—H) ppm. m/z : 523(M⁺).

2 的合成 0.25 g Raney Ni^[8], 0.52 g (1 mmol) **1** 和 25 mL 无水乙醇, 滴加 1 mL 水合肼 (100%) 后, 回流 2 h, 于 N₂ 保护下冷却过滤, 滤液减压浓缩得 **2**, m. p. 30—32°C. 通入干燥氯化氢于 **2** 的乙醇溶液中, 析出 **2** 的盐酸盐, m. p. 116—118°C, 产率 95%, $C_{29}H_{52}ClNO_5$ (计算值: C, 65.72; H, 9.82; N, 2.64. 实测值: C, 65.60; H, 9.42; N, 2.31). ν_{\max} : 3400(NH), 2905(C—H), 1600, 1475(Ar), 1240, 1145, 1075(Ar—O—C, C—O—C), 845(孤立 Ar—H), 720($n-C_{15}H_{31}$) cm^{-1} . m/z : 493[M—HCl]⁺.

3a—3j 的合成 (一般操作) 将 1 mmol **2** 的无水苯溶液与 0.5 mmol 二酰氯回流 20 h 直至元氯化氢逸出, 然后洗至中性. 苯层经干燥, 浓缩得粗品, 结晶后即得双冠醚纯品.

3a **2** 与邻苯二甲酰氯^[9]反应. 浅黄色固体, m. p. 82—83°C, 产率 74%, $C_{66}H_{104}N_2O_{12}$ (计算值: C, 70.97; H, 9.32; N, 2.51. 实测值: C, 70.95; H, 9.31; N, 2.32). ν_{\max} : 3450(N—H), 2910(C—H), 1710(C=O), 1590, 1470(Ar), 1200, 1130(Ar—O—C, C—O—C), 840(孤立 Ar—H), 720($n-C_{15}H_{31}$) cm^{-1} . δ_H : 0.80—0.95(6H, t, 2×CH₃), 1.25[52H, s, 2×(CH₂)₁₃], 2.50—2.75(4H, m, 2×ArCH₂), 3.70—4.10(32H, m, 8×OCH₂CH₂O), 6.65—6.82(4H, m, Ar—H), 7.75—7.95(4H, m, Ar—H); 8.25—8.35(2H, m, 2×CONH) ppm. m/z : 1117(M+H)⁺.

3b **2** 与间苯二甲酰氯^[10]反应得白色粉末, m. p. 147—148°C, 产率 83%, $C_{66}H_{104}N_2O_{12}$ (计算值: C, 70.97; H, 9.32; N, 2.51. 实测值: C, 70.84; H, 5.98; N, 2.47). ν_{\max} : 3250(N—H), 2910(C—H), 1650(C=O), 1600, 1530, 1490(Ar), 1270, 1135(Ar—O—C, C—O—C), 846(孤立 Ar—H), 720($n-C_{15}H_{31}$) cm^{-1} . δ_H : 0.78—0.95(6H, t, 2×CH₃), 1.28[52H, s, 2×(CH₂)₁₃], 2.45—2.54(4H, m, 2×ArCH₂), 3.71—4.12(32H, m, 8×OCH₂CH₂O), 6.78—6.84(4H, m, Ar—H); 7.84—8.10(4H, m, Ar—H), 8.24—8.34(2H, m, 2×CONH) ppm. m/z : 1117(M+H)⁺.

3c **2** 与对苯二甲酰氯^[9]反应得白色粉末, m. p. 152—153°C, 产率 92%, $C_{66}H_{104}N_2O_{12}$ (计算值: C, 70.97; H, 9.32; N, 2.51. 实测值: C, 70.89; H, 5.59; N, 2.42). ν_{\max} : 3225(N—H), 2905(C—H), 1635(C=O), 1600, 1525, 1485(Ar), 1265, 1140(Ar—O—C, C—O—C), 8509(孤立 Ar—H), 720($n-C_{15}H_{31}$) cm^{-1} . δ_H : 0.82—0.90(6H, t, 2×CH₃), 1.24[52H, s, 2×(CH₂)₁₃], 2.54—2.61(4H, m, 2×ArCH₂), 3.68—4.12(32H, m, 8×OCH₂CH₂O), 6.73—6.78(4H, m, Ar—H), 7.78—7.86(4H, m, Ar—H), 8.30—8.38(2H, m, 2×CONH) ppm. m/z : 1117(M+H)⁺.

3d **2** 与 1-甲氧基-2, 6-苯二甲酰氯^[11] 反应得白色粉末, m. p. 101—102°C, 产率 80%, $C_{67}H_{106}N_2O_{13}$ (计算值: C, 70.16; H, 9.25; N, 2.44. 实测值: C, 70.22; H, 9.07; N, 2.19). ν_{\max} : 3500(N—H), 2910(C—H), 1660(C=O), 1600, 1525, 1480(Ar), 1260, 1135(Ar—O—C, C—O—C), 850(孤立 Ar—H), 720($n-C_{15}H_{31}$) cm^{-1} . δ_H : 0.78—0.82(6H, t, 2×CH₃), 1.23[52H, s, 2×(CH₂)₁₃], 2.48—2.58(4H, m, 2×ArCH₂), 2.68—4.05

(35H, m, $8 \times \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, OCH_3), 6.58—6.66(4H, m, Ar-H), 7.22—7.30(3H, m, Ar-H), 8.05—8.12(2H, m, $2 \times \text{CONH}$) ppm. m/z : 1147($\text{M} + \text{H}$)⁺.

3e 2 与吡啶 2, 6-二甲酰氯^[12]反应得无色针晶, m. p. 85—86°C, 产率 61%, $\text{C}_{65}\text{H}_{103}\text{N}_3\text{O}_{12}$ (计算值: C, 69.83; H, 9.22; N, 3.76. 实测值: C, 70.07; H, 9.25; N, 3.89). ν_{\max} : 3300(N—H), 2910(C—H), 1665(C=O), 1600, 1545, 1485(Ar), 1235, 1130(Ar—O—C, C—O—C), 849(孤立 Ar—H), 720($n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}$) cm^{-1} . δ_{H} : 0.82—0.90(6H, t, $2 \times \text{CH}_3$), 1.22[52H, s, $2 \times (\text{CH}_2)_{13}$], 2.55—2.65 (4H, m, $2 \times \text{ArCH}_2$), 3.76—4.20 (32H, m, $8 \times \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.78—6.88 (4H, m, Ar—H), 7.30—7.50 (3H, m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 7.95—8.18 (2H, m, $2 \times \text{CONH}$) ppm. m/z : 1118($\text{M} + \text{H}$)⁺.

3f 2 与丁二酰氯^[13]反应得白色粉末, m. p. 139—140°C, 产率 79%, $\text{C}_{62}\text{H}_{104}\text{N}_2\text{O}_{12}$ (计算值: C, 69.66; H, 9.74; N, 2.62. 实测值: C, 69.44; H, 9.99; N, 2.50). ν_{\max} : 3250(N—H), 2910(C—H), 1635(C=O), 1600, 1525, 1470(Ar), 1225, 1140, (Ar—O—C, C—O—C), 845(孤立 Ar—H), 720($n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}$) cm^{-1} . δ_{H} : 0.82—0.92 (6H, t, $2 \times \text{CH}_3$), 1.21 [52H, s, $2 \times (\text{CH}_2)_{13}$], 2.59—2.65 [8H, m, $2 \times \text{ArCH}_2$, $2 \times \text{C}(\text{O})\text{CH}_2$], 3.66—4.05 (32H, m, $8 \times \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.58—6.66(4H, m, Ar—H), 7.80—7.90(2H, m, $2 \times \text{CONH}$) ppm. m/z : 1069($\text{M} + \text{H}$)⁺.

3g 2 与己二酰氯^[10]反应得白色粉末, m. p. 135—136°C, 产率 79%, $\text{C}_{64}\text{H}_{108}\text{N}_2\text{O}_{12}$ (计算值: C, 70.07; H, 9.85; N, 2.55. 实测值: C, 69.90; H, 10.09; N, 2.38). ν_{\max} : 3260(NH), 2910(C—H), 1645(C=O), 1600, 1530, 1470(Ar), 1240, 1145(Ar—O—C, C—O—C), 848(孤立 Ar—H), 725($n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}$) cm^{-1} . δ_{H} : 0.85—0.95(6H, t, $2 \times \text{CH}_3$), 1.29—1.38[52H, m, $2 \times (\text{CH}_2)_{13}$], 2.35—2.60[12H, $2 \times \text{ArCH}_2$, $2 \times \text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$], 3.75—4.05(32H, m, $8 \times \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.68—6.78(4H, m, Ar—H), 7.85—7.98(2H, m, $2 \times \text{CONH}$) ppm. m/z : 1097($\text{M} + \text{H}$)⁺.

3h 2 与辛二酰氯^[10]反应得白色粉末, m. p. 125—126°C, 产率 75%, $\text{C}_{66}\text{H}_{112}\text{N}_2\text{O}_{12}$ (计算值: C, 70.46; H, 9.96; N, 2.49. 实测值: C, 70.23; H, 10.09; N, 2.40). ν_{\max} : 3260(N—H), 2910(C—H), 1645(C=O), 1600, 1530, 1485(Ar), 1235, 1135(Ar—O—C, C—O—C), 850(孤立 Ar—H), 720($n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}$) cm^{-1} . δ_{H} : 0.78—0.88(6H, t, $2 \times \text{CH}_3$), 1.22[52H, s, $2 \times (\text{CH}_2)_{13}$], 1.55—1.65[8H, m, $2 \times \text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 2.30—2.41[8H, m, $2 \times \text{ArCH}_2$, $2 \times \text{C}(\text{O})\text{CH}_2$], 3.69—4.00 (32H, m, $8 \times \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.58—6.68 (4H, m, Ar—H), 7.84—7.94(2H, m, $2 \times \text{CONH}$) ppm. m/z : 1125($\text{M} + \text{H}$)⁺.

3i 2 与癸二酰氯^[10]反应得白色粉末, m. p. 121—122°C, 产率 71%, $\text{C}_{68}\text{H}_{116}\text{N}_2\text{O}_{12}$ (计算值: C, 70.83; H, 10.07; N, 2.43. 实测值: C, 70.63; H, 10.26; N, 2.35). ν_{\max} : 3260(N—H), 2900(C—H), 1645(C=O), 1600, 1530, 1485(Ar), 1230, 1130 (Ar—O—C, C—O—C), 850(孤立 Ar—H), 720($n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}$) cm^{-1} . δ_{H} : 0.78—0.86(6H, t, $2 \times \text{CH}_3$), 1.22[52H, s, $2 \times (\text{CH}_2)_{13}$], 1.55—1.65[12H, m, $2 \times \text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 2.30—2.40[8H, m, $2 \times \text{ArCH}_2$, $2 \times \text{C}(\text{O})\text{CH}_2$], 3.68—4.05 (32H, m, $8 \times \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.58—6.66(4H, m, Ar—H), 7.84—7.94(2H, m, $2 \times \text{CONH}$) ppm. m/z : 1153($\text{M} + \text{H}$)⁺.

3j 2 与二甘二酰氯^[13]反应得浅黄色粘稠液体, 产率 85%, $\text{C}_{62}\text{H}_{104}\text{N}_2\text{O}_{13}$ (计算值: C, 68.63; H, 9.59; N, 2.85. 实测值: C, 68.38; H, 9.83; N, 2.91). ν_{\max} : 3300(N—H), 2930(C—H), 1675(C=O), 1600, 1550, 1470(Ar), 1235, 1130(Ar—O—C, C—O—C), 850

{孤立 Ar-H}, $720(n\text{-C}_{15}\text{H}_{31})\text{cm}^{-1}$. δ_{H} : 0.78—0.88(6H, t, $2 \times \text{CH}_3$), 1.22[52H, s, $2 \times (\text{CH}_2)_{13}$], 2.30—2.40(4H, m, $2 \times \text{ArCH}_2$), 3.45—3.90(36H, m, $8 \times \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $2 \times \text{COCH}_2$), 6.72—6.80(4H, m, Ar-H), 7.84—7.92(2H, m, $2 \times \text{CONH}$)ppm. m/z : 1183 $(\text{M} + \text{H})^+$.

本工作系中国科学院科学基金资助的课题.

参 考 文 献

- [1] Kimura, K.; Maeda, T.; Tamura, H.; Shono, T., *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 95, 91.
- [2] Kimura, K.; Ushikawa, A.; Tamura, H.; Shono, T., *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, **1984**, 477.
- [3] 黄德培, 张进其, 朱春生, 王德粉, 胡宏纹, 傅庭治, 欧惠春, 沈子琛, 虞振新, 化学学报, **1984**, 42, 101.
- [4] 吴国梁, 吕翠美, 杜秀月, 金道森, 曾立, 王义康, 余子芳, 高志昌, 胡琳琳, 化学学报, **1986**, 44, 887.
- [5] 黄载福, 喻宗源, 束家有, 有机化学, **1985**, 6, 497.
- [6] 喻宗源, 黄载福, 张明玉, 周性尧, 化学学报, **1982**, 40, 1076.
- [7] 黄载福, 束家有, 武汉大学学报(自然科学版), **1983** (2), 82.
- [8] 喻宗源, 黄载福, 中国生漆, **1982**, 3, 21.
- [9] Erwin, O., "Organic syntheses", XI, **1931**, p. 88.
- [10] 李才斌, 桂一枝, "全国第二次王冠化合物学术讨论会文集", 武汉, **1982**.
- [11] 张正安, 姚骏华, 黄载福, 化学试剂, **1983**, 5, 356.
- [12] 何永炳, 硕士论文, 武汉大学, 武汉, **1982**.
- [13] Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P.; Blanzat, J., *Tetrahedron*, **1973**, 29, 1639.

The Synthesis of Crown Ether Compounds

X. Synthesis of Bis-3'-*n*-pentadecyl Benzo-15-C-5 Bisamides

Shi Zheng-Jin Zeng Fan Huang Zai-Fu*

(Department of Environmental Science, Wuhan University, Wuhan)

Abstract

The bis-3'-*n*-pentadecyl benzo-15-C-5 bisamides were synthesized by the condensation of 5'-amino-3'-*n*-pentadecyl benzo-15-C-5 with diacyl chlorides in dry benzene. Their structures were confirmed by elemental analysis, IR, ^1H NMR and mass spectrum data.