

双冠醚化合物的合成研究

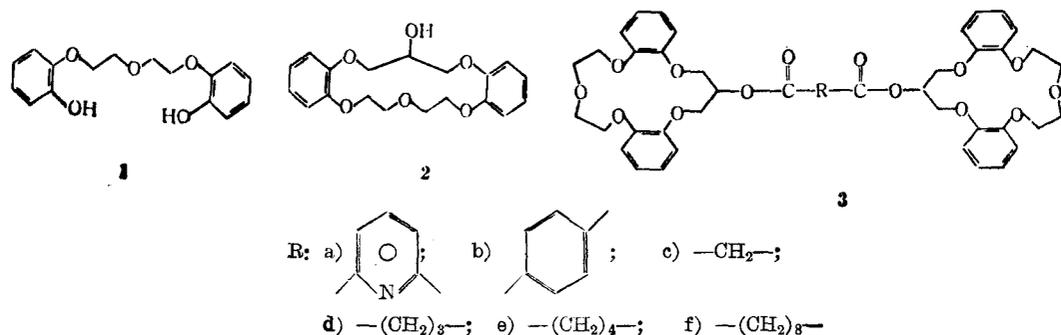
I. 双单羟基冠醚二羧酸酯化合物的合成

牛长荣* 吴成泰 石正经 翁伟

(武汉大学化学系, 武汉)

Kimura 等^[1~4]曾报道了含有苯并 15-冠-5 和苯并 18-冠-6 的双冠醚双酯化合物, 并用作钾离子选择电极, 其性能优于单冠醚制成的钾离子选择电极。黄德培等^[5]报道了 4-羟甲苯并-15-冠-5 的庚二酸酯(简称双冠醚 A)和双冠醚 B^[6]作为电活性物质的 PVC 膜钾离子选择性电极, 在测量范围, 对 Na^+ , NH_4^+ 等离子的选择性系数、pH 范围等方面均优于以二叔丁基二苯并 30-冠-10 为活性物质的商品钾电极。

为了更广泛地探索双冠醚化合物的应用前景, 本文报道新的双冠醚双酯化合物 **3a~3f** 的合成。即以邻苯二酚与 $\beta\beta'$ 二氯乙醚缩合得二(2-邻羟基苯氧基乙基)醚(**1**)^[6], **1** 与环氧氯丙烷在碱性条件下缩合制得单羟基冠醚(**2**)^[7]。**2** 分别用六种二元酰氯在苯中酯化得到双冠醚双酯化合物 **3a~3f**。合成方法简便, 产品易纯化, 产率较好。



实 验

熔点用 7905 型显微熔点仪测定; 所用温度计未经校正; IR 用 SP3-100 型红外吸收光谱仪测定; ^1H NMR 用 EM 360L 60Hz 核磁共振谱仪测定; 元素分析用 Perkin-Elmer 204B 型元素自动分析仪测定。

6-羟基-2, 3, 9, 10-二苯并 15-冠-5(2)的合成 **1** 按文献 [6] 方法合成。再从 **1** 按文献 [7] 方法制备 **2** 为白色结晶, 产率 71.5% (文献值 60%), m. p. 120~122°C。

1985 年 1 月 21 日收到。本文曾在 1984 年 10 月第三次全国王冠化合物讨论会上报告。

2, 6-吡啶二甲酰氯的合成

2, 6-吡啶二羧酸的合成 按文献[8]方法制备, 得到白色柱状晶体, m. p. 263~264°C (文献值 232~233°C^[8]).

2, 6-吡啶二酰氯的合成 按文献[9]方法制备, 8.35 g (50 mmol) 2, 6-吡啶二羧酸和 17.84 g (150 mmol) 新蒸馏的二氯亚砷, 回流 2 h. 粗产物经无水苯重结晶得白色结晶, 产率接近理论值; m. p. 60~61°C (文献值为 60~61°C). 其他酰氯按同法合成.

双冠醚化合物 3a~3f 的合成

3a 的合成 1.04 g (3 mmol) **2** 和 50 mL 无水苯搅拌加热, 于 1 h 内滴加 1.50 mmol 2, 6-吡啶二甲酰氯和 10 mL 无水苯, 继续回流 30 h. 蒸出溶剂近干, 滴加干燥石油醚 5~7 mL, 析出浅黄色固体, 抽滤, 压干. 依次用 10 mL 热水洗. 约 10 mL 热乙醚洗, 所得固体用乙醇重结晶, 得到无色晶体 **3a**, 产率 70.7%. m. p. 68~70°C. C₄₅H₄₅O₁₄N (计算值: C, 65.59; H, 5.54; N, 1.70. 实测值: C, 65.25; H, 5.64; N, 1.83). ν_{\max} (KBr 压片): 2910, 2855 (CH₂), 1730 (C=O), 1590, 1645, 1490 (C=C), 1260 (ArOCH₂), 940, 1130 (CH₂O—CH₂) cm⁻¹. δ_{H} (CDCl₃): 8.7 (3H, 吡啶环上 H), 6.87 (16H, 苯环 H), 5.8 (2H, O—CH—), 4.5 (8H, CH₂OCH₂), 4.0 (16H, ArO—CH₂) ppm.

对苯二甲酸酯 3b 的合成 同 **3a** 的方法, 粗产品用无水乙醇重结晶, 得无色片状晶体 **3b**, 产率 65%. m. p. 134~135°C. C₄₆H₄₆O₁₄ (计算值: C, 67.15; H, 5.72. 实测值: C, 66.79; H, 5.64). ν_{\max} (KBr 压片): 2930, 2880 (CH₂), 1725 (C=O), 1590, 1500, 1455 (C=C), 1270 (ArOCH₂), 940, 1130 (CH₂OCH₂) cm⁻¹. δ_{H} (CDCl₃): 6.85 (20H, 苯环 H), 3.95~4.15 (26H, —O—CH—, —O—CH₂—) ppm.

丙二酸酯 3c 的合成 1.0 g (3 mmol) **2** 和 50 ml 无水苯与 1.5 mmol 新蒸馏的丙二酰氯和 10 mL 无水苯, 按上法在 70°C 反应, 粗产物以无水乙醇重结晶, 得到无色晶体 **3c**, 产率 65.9%, m. p. 104~106°C. C₄₁H₄₄O₁₄ (计算值: C, 64.73; H, 5.83. 实测值: C, 64.41; H, 5.83). ν_{\max} (KBr 压片): 2930, 2870 (CH₂), 1730 (C=O), 1590, 1500, 1470 (C=C), 1265 (ArOCH₂) 940, 1125 (CH₂OCH₂) cm⁻¹. δ_{H} (CDCl₃): 3.85~4.45 (24H), 3.5 [2H, —C(O)CH₂—C(O)C], 6.8 (16H, 苯环 H), 5.5 (2H, —OCH) ppm.

同上法合成了戊二酸酯 **3d**, 己二酸酯 **3e** 和癸二酸酯 **3f**.

无色粒状结晶 **3d**, 产率 68%, m. p. 124~126°C. C₄₃H₄₈O₁₄ (计算值: C, 65.45; H, 6.14. 实测值: C, 65.34; H, 6.22). ν_{\max} (KBr 压片): 2930, 2860 (CH₂), 1730 (C=O), 1590, 1500, 1460 (C=O), 1270 (ArOCH₂), 940, 1126 (CH₂OCH₂) cm⁻¹. δ_{H} (CDCl₃): 6.8 (16H, 苯环 H), 5.35 (2H, —O—CH), 3.8~4.3 (24H), 2.6 (4H, CH₂—C=O), 2.0 (2H, C—CH₂—C) ppm.

无色粉末状固体 **3e**, 产率 70%, m. p. 150~151.5°C. C₄₄H₅₀O₁₄ (计算值: C, 65.80; H, 6.28. 实测值: C, 65.46; H, 6.45). ν_{\max} (KBr 压片): 2930, 2885 (CH₂), 1725 (C=O), 1590, 1500, 1460 (C=C), 1270 (ArOCH₂), 940, 1128 (CH₂OCH₂) cm⁻¹. δ_{H} (CDCl₃): 6.75 (16H, 苯环 H), 5.4 (2H, C—H), 3.85~4.45 (24H), 2.35 (4H, O=C—CH₂), 1.67 (4H, C—CH₂—C) ppm.

无色粉末状固体 **3f**, 产率 89.5%, m. p. 122~124°C. C₄₈H₅₈O₁₄ (计算值: C, 67.12; H, 6.81. 实测值: C, 66.77; H, 6.93). ν_{\max} (KBr 压片): 2910, 2830 (CH₂), 1710 (C=O), 1600, 1500, 1455 (C=C), 1230 (ArOCH₂), 940, 1125 (CH₂OCH₂) cm⁻¹. δ_{H} (CDCl₃): 6.85 (16H,

苯环H), 5.4(2H, -OCH), 4.0~4.3(24H), 2.33(4H, O=C-CH₂), 1.3(12H, C-CH₂-C)ppm.

中国科学院科学基金资助的课题。

参 考 文 献

- [1] Kimura, K.; Maeda, T.; Shono, T., *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, *95*, 91.
- [2] Fung, K. W., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*, **1980**, *101*, 359.
- [3] Tamura, H.; Kimura, K.; Shono, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, *53*, 547.
- [4] Kimura, K.; Maeda, T.; Shono, T., *Makromol. Chem.*, **1981**, *182*, 1579.
- [5] 黄德培, 张进其, 朱春生, 王德粉, 胡宏纹, *化学学报*, **1984**, *42*, 101.
- [6] 牛长荣, 宋建高, 夏雄宾, 李明向, 吴成泰, *武汉大学学报(自然科学报)*, **1983**, *3*, 83.
- [7] Heo, Gwi Suk; Bartsch, R. A.; Schlobohm, L. L.; Lee, Jong Gum., *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 3574.
- [8] (a) Black, G.; Depp., E. Corson, B. B., *J. Org. Chem.*, **1947**, *14*, 17; (b) 何永炳, 硕士研究生论文, 武汉大学, **1982**.
- [9] 何永炳, 吴成泰, *有机化学*, **1983**, *6*, 437.

Studies on Synthesis of Biscrown Ether Compounds

I. Synthesis of Bis(Monohydroxylated crown ether) ester of Dicarboxylic acid

Niu Chang-Rong* Wu Cheng-Tai Shi Zheng-Jing Wong Wei
(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

Abstract

This paper reports the synthesis of a new type of biscrown ether, **3a~3f**, namely the esters of 6-hydroxyl-2, 3, 9, 10-dibenzo-1, 4, 8, 11, 14-pentaoxacyclohexadeca-2, 9-ene and six dibisic acids.