

研究简报

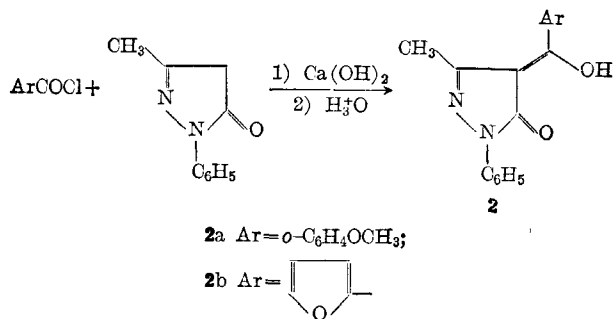
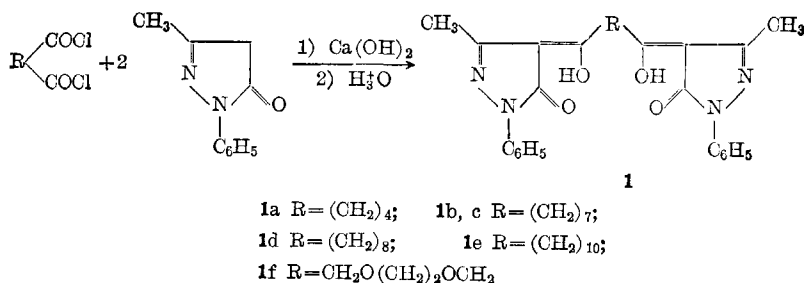
# 几种新的4-酰基吡唑啉酮类螯合剂的合成

董学畅\* 刘复初 赵雁来

(云南大学化学系, 昆明)

4-酰基吡唑啉酮是一类新型的 $\beta$ -双酮型螯合剂<sup>[1]</sup>. 近廿年来, 国内外就这类化合物, 特别对1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉酮(PMBP)进行了大量的研究工作. PMBP是铜系、铜系和碱土金属元素的优良萃取剂之一<sup>[2]</sup>, 但对一些配位数较高的金属离子, 常由于水分子参与配位<sup>[3]</sup>, 萃取效果不佳. 例如, PMBP萃取铀酰离子时, 由于生成的螯合物中含有两个水分子, 具有较大的亲水性, 因而分配系数较低<sup>[4]</sup>. 目前对不同取代基的吡唑啉酮的研究还比较少<sup>[5]</sup>, 以1, 3-二取代吡唑啉酮为端基的双酰代吡唑啉酮类的合成与研究至今尚未见报道.

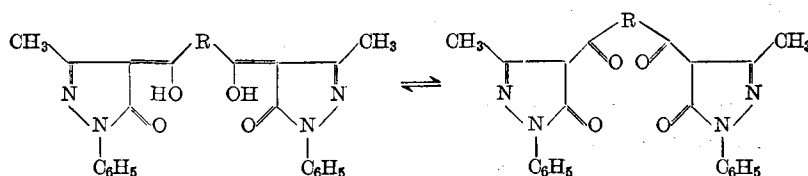
本文报道以1, 3-二取代吡唑啉酮为端基、具有一定长度的脂链二酰基或醚链二酰基的双-4-酰基吡唑啉酮类化合物1a~f及2a、b的合成.



1982年7月14日收到. 部分内容曾在“庆祝中国化学会成立五十周年学术报告会”和“全国第二次王冠化合物学术讨论会”上宣读.

\* 通讯联系人.

参照 Jensen<sup>[6]</sup> 的方法, 1-苯基-3-甲基吡唑啉酮(PMP) 和酰氯在悬浮于二氧六环中的氢氧化钙作用下, 可一步得到 4-酰基化产物. 当与十二烷二酰氯缩合时, 我们用氢氧化钡代替部分氢氧化钙, 取得了满意的结果, 产率由 69% 提高到 93%. 与其它单酰基取代吡唑啉酮一样, 该类化合物存在酮式和烯醇式两种互变异构体:



酮体在 204、262.5 nm 附近有较强的紫外吸收峰, 烯醇体的紫外吸收峰则在 271.7、242 nm 附近. 这些化合物的红外光谱提示, 在  $3100\sim 3450\text{ cm}^{-1}$  有宽而中等强度的缔合羟基峰, 在  $1623\sim 1630\text{ cm}^{-1}$  附近有羰基峰. 与三氯化铁溶液显示正反应, 表明 **1a**~**e** 主要为烯醇式.

有趣的是, 在合成壬二酰基-双吡唑啉酮时, 分离出 **1b**、**1e** 两个产物. 它们有相似的红外光谱, 其紫外吸收峰的位置和强度略有差别, 元素分析表明两者为异构物.

为了解新化合物对金属离子的萃取能力, 我们在 PMBP 萃取铀(VI)的最佳 pH 值 (pH=3.1) 下, 以偶氮胂(III)显色, 用分光光度法<sup>[7]</sup>初步测试了新化合物氯仿溶液对稀盐酸中痕量铀(VI)的液-液萃取能力. 发现它们对  $\text{UO}_2^{2+}$  的萃取能力均大于 PMBP, 二酰基-双吡唑啉酮比单酰基吡唑啉酮的萃取能力大. 在实验误差范围内, **1d**、**1b**、**1f** 对铀(VI)的萃取率达 100%. 并在较低的酸度下仍保持较高的萃取能力. 其顺序是 **1d**、**1b**、**1f**>**1e**、**1a**>**2a**、**1c**>**2b**>PMBP.

## 实 验

熔点用毛细管法测定, 未校正. 紫外吸收光谱用 Specord 紫外光谱仪测定, 括号内数字为  $\log \epsilon$ . 红外吸收光谱用岛津 IR-450S 型红外光谱仪测定, 溴化钾压片.

### 1, 6-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)己二酮-**[1, 6]** (**1a**)

参照文献<sup>[8]</sup>方法(下同)先由己二酸和氯化亚砷制得己二酰氯, 收集 b. p.  $127\sim 129^\circ\text{C}/16\text{ mm}$  馏分. 在装有搅拌器、带干燥管的回流冷凝管及滴液漏斗的三颈瓶里, 加入 8g (45 mmol) PMP、30 mL 二氧六环后加热溶解.  $80^\circ\text{C}$  时加入 7g 氢氧化钙细粉, 搅拌 1 min 后, 撤去加热浴, 在强烈搅拌下快速滴加 4.2g (22 mmol) 己二酰氯, 反应 5 min 后, 再于  $90^\circ\text{C}$  搅拌回流 40 min. 稍冷, 将反应物倾于 150 mL 2 N 盐酸中, 搅拌, 使其充分水解. 沉淀完全后抽滤、水洗、干燥. 粗产物用 3:2 氯仿-石油醚 ( $60\sim 90^\circ\text{C}$ , 下同) 结晶, 得 7.8g 浅粉红色细针晶 **1a**, m. p.  $189\sim 190.5^\circ\text{C}$  (变色), 产率 78%. 经 1:1 氯仿-正己烷重结晶, m. p.  $194.5\sim 195.5^\circ\text{C}$  (变色).

[分析]  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$  计算值: C, 68.11; H, 5.72; N, 12.22. 实测值: C, 68.07; H, 5.54; N, 12.09.

UV(CHCl<sub>3</sub>): 271.7(4.73), 242(4.68) nm.

IR: 1630(s, C=O) cm<sup>-1</sup>.

**1, 9-双(1'-苯基-3-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)壬二酮-[1, 9] (1b, o)**

先由壬二酸和氯化亚砷制得壬二酰氯, 于氮气保护下减压蒸馏, b. p. 129~134°C/4~5 mm. 再同前由 9.2 g (52 mmol) PMP、30 mL 二氧六环、6.9 g 氢氧化钙及 5.9 g (26 mmol) 壬二酰氯得 14.2 g 土黄色粗品. 将粗产物置于索氏提取器中, 用 150 mL 1:2 氯仿-石油醚抽提 4 h, 抽提液冷却后滤去析出的结晶, 并将其浓缩到 50 mL 左右. 冷却静置, 析出棉纤状白色物质. 抽滤, 产物用含少量氯仿的石油醚洗涤, 干燥, 得 5 g **1b**, m. p. 120~121°C, 产率 38.5%.

索氏提取器中的残余物与滤出的结晶合并, 用氯仿结晶, 得 6 g 浅粉红色细针晶 **1c**, m. p. 211~212°C, 产率 46%.

[分析] C<sub>39</sub>H<sub>33</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 计算值: C, 69.57; H, 6.44; N, 11.19. 实测值: **1b** C, 69.18; H, 6.35; N, 11.38. **1c** C, 69.29; H, 6.07; N, 11.22.

UV(CHCl<sub>3</sub>): **1b** 271.7(4.84), 242(4.75); **1c** 270.3(4.71), 241(4.66) nm.

IR: **1b** 3450(m, OH), 1630(s, C=O); **1c** 3400, 3150(m, OH), 1630(s, C=O) cm<sup>-1</sup>.

**1, 10-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)癸二酮-[1, 10] (1d)**

同上制备癸二酰氯, b. p. 157~8°C/10 mm. 再如前由 3.5 g (20 mmol) PMP、15 mL 二氧六环、3 g 氢氧化钙和 2.4 g (10 mmol) 癸二酰氯制得粗品. 经氯仿-石油醚结晶, 得 4.7 g 无色纤晶 **1d**, m. p. 133~134°C, 产率 91%.

[分析] C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 计算值: C, 70.02; H, 6.66; N, 10.88. 实测值: C, 70.36; H, 6.54; N, 10.48.

UV(CHCl<sub>3</sub>): 271.7(4.66), 242(4.54) nm.

IR: 1623(s, C=O) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR δ 值(CDCl<sub>3</sub>): 9.71(2H, br, C—OH), 7.78~7.89, 7.18~7.54(10H, m, Ph—H), 2.75 [4H, t, 2×=C(OH)CH<sub>2</sub>—], 2.48(6H, s, 2×CH<sub>3</sub>), 1.76, 1.40 [12H, m, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>].

**1, 12-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)十二烷二酮-[1, 12] (1e)**

按文献<sup>[9]</sup>方法由环己酮制备正十二烷二酸, m. p. 125~126°C. 由它与氯化亚砷反应制得的十二烷二酰氯可不经提纯而直接用于下一步合成.

方法一 由 5.4 g (31 mmol) PMP、25 mL 二氧六环、4 g 氢氧化钙细粉和 4.1 g (15 mmol) 十二烷二酰氯得 5.4 g 米色粉晶 **1e**, m. p. 150~151°C, 产率 69%.

方法二 3.3 g (19 mmol) PMP和 15 mL 二氧六环混合加热至溶解. 80°C 时加入 2.5 g 1.5:1(重量比)氢氧化钙-氢氧化钡细粉, 搅拌 1 min, 撤去加热浴, 于强烈搅拌下滴加 2.5 g (9 mmol) 十二烷二酰氯-[1, 12], 2 min 后于 70°C 反应 30 min. 稍冷, 将反应混合物倾于 50 mL 3N 盐酸中, 搅拌, 使其充分水解. 沉淀完全后, 抽滤、干燥, 粗产物经氯仿-石油醚结晶, 得 4.8 g **1e**, m. p. 150~151°C, 产率 93%.

[分析] C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 计算值: C, 70.82; H, 7.06; N, 10.33. 实测值: C, 70.80; H, 6.87; N, 10.48.

UV(CHCl<sub>3</sub>): 271.7(4.78), 242(4.68)nm.

IR: 1625(s, C=O)cm<sup>-1</sup>.

### 1, 8-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氯代吡唑-4'-基)-3, 6-二氧杂辛二酮-[1, 8] (1f)

仿专利方法<sup>[10]</sup>由 3, 6-二氧杂辛二醇-[1, 8]制备 3, 6-二氧杂-辛二酸-[1, 8]及 3, 6-二氧杂-辛二酰氯-[1, 8]。仿前操作合成 1f, 粗产物用甲醇-水结晶, 得无色粉晶 1f, m. p. 148.5~149.5°C.

[分析] C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 计算值: C, 63.66; H, 5.34; N, 11.42. 实测值: C, 63.71; H, 5.97; N, 11.13.

UV(CH<sub>3</sub>OH): 262.1(4.97), 205(4.76)nm.

IR: 1670, 1640(s, C=O), 1120, 1030(ms, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)cm<sup>-1</sup>.

### 1-苯基-3-甲基-4-(邻甲氧基苯甲酰基)吡唑啉酮(2a)

仿前由邻甲氧基苯甲酸和氯化亚砷反应制备邻甲氧基苯甲酰氯。再仿前操作合成 2a, 粗产物用氯仿-石油醚结晶, 得浅黄色针晶, m. p. 115~116°C, 得率 79%.

[分析] C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 计算值: C, 70.12; H, 5.23; N, 9.08. 实测值: C, 70.12; H, 5.17; N, 9.08.

UV(CHCl<sub>3</sub>): 282.5(4.59), 241(4.57)nm.

IR: 1605(s, C=O), 1250(s, Ph-OCH<sub>3</sub>)cm<sup>-1</sup>.

### 1-苯基-3-甲基-4-(α-呋喃甲酰基)吡唑啉酮(2b)

仿前操作, 由 PMP 和 α-呋喃甲酰氯合成 2b. 产物经氯仿-石油醚结晶, 得土黄色针晶, m. p. 100.5~101.5°C, 得率 73%.

[分析] C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 计算值: C, 67.15; H, 4.51; N, 10.48. 实测值: C, 66.67; H, 4.58; N, 10.48.

UV(CHCl<sub>3</sub>): 320.9(4.62), 241(4.50)nm.

IR: 1595~1580(s, C=O), 1150(m), 1020(s, 呋喃环)cm<sup>-1</sup>.

### 化合物 1a~f 以及 2a、b 与 PMBP 对铀(VI)的液-液萃取能力的比较

于 20 mL 分液漏斗中分别吸入 0.01 M 上列化合物的氯仿溶液和 32 ppm 铀(VI)标准溶液各 5 mL. 室温下(18±1°C)在康氏振荡器上振荡 1 h, 静置分层后除去有机层. 吸取一定量离心后的水层, 按奥村重雄的报道<sup>[7]</sup>用分光光度法测定水层中铀含量, 有机层中铀含量则由初始水层的铀含量减去平衡后水层中的铀含量而求得(平衡过程中两相的体积变化忽略不计). 所得数据重复三、四次, 取其平均值. 结果表明, 在 pH 值为 3.1 时, PMBP 的萃取率为 93.8%; 1b、1d、1f 达 100%; 1a, 2a 为 98.8%; 1c 为 98.4%; 1e 为 98.9%; 2b 为 96.8%.

### 化合物 1d 与 PMBP 对痕量铀(VI)的萃取

在装有搅拌器和冷凝管的三颈瓶中加入 150 mL 用 0.1 M 氯化钠溶液配制的 1.1 ppm 铀(VI)标准溶液(pH=3.5)及 10 mL 0.001 M 1d(或 PMBP)的氯仿溶液, 于 25°C 搅拌 1 h. 静置分层后, 仿上操作测定, 测得 1d 和 PMBP 的萃取率分别为 98.6% 和 56.8%.

本工作得到赵树年副教授及伍宗敏、陈于树、张淑桂等老师的指导和协助, 特此致谢.

## 参 考 文 献

- [1] Ю. А. Золотов, В. Т. Ламбрев, М. К. ИмUTOва, Н. Т. Сизовенко, *ДАН СССР* **165**, 117 (1965).  
[2] 彭春霖, *分析化学* **3**, 240 (1975).  
[3] A. Roy, K. Nag, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 1525 (1978).  
[4] 毛家峻, 宋爱宝, 殷龙彪, *化学学报* **39**, 37 (1981).  
[5] 顾翼东, 宋沅, *高等学校化学学报* **2**, 139 (1981).  
[6] B. S. Jensen, *Acta Chem. Scand.* **13**, 1668 (1959).  
[7] 杨振周, “*矿石岩石中的铀钍化学分析*”, 第194页, 北京, 原子能出版社, 1981.  
[8] 奥村重雄, “*实验有机化学*”(日)第1~2卷合订本, 第166页, 共立全书, 1953.  
[9] E. G. E. Hawkins, *J. Chem. Soc.* 3463 (1955).  
[10] M. Lehn, *U. S.* **3**, 966, 766 (1976).

SYNTHESIS OF SOME NEW ACYL PYRAZOLONE  
TYPE CHELATING AGENTS

DONG XUE-CHANG\* LIU FU-CHU ZHAO YAN-LAI

*(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming)*

## ABSTRACT

Eight new 1-phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolones (**1a** ~ **f**, **2a**, **b**) have been synthesized in good yield by reacting the corresponding acid halide with 1-phenyl-3-methyl-pyrazolone in dioxane in the presence of suspended  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  or  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , the products were identified by elemental analyses, IR, UV and  $^1\text{H}$  NMR spectra. Preliminary experiments indicate that all of their extraction efficiency for  $\text{UO}_2^{2+}$  in chloroform-water are better than that of PMBP. The relative efficiency is found to be of the following order: **1b**, **1d**, **1f** > **1a**, **1e** > **1c**, **2a** > **2b** > PMBP.