

全国第二次
王冠化合物学术讨论会

论文集

(3)



西北
核
所

82.11

武汉

063/22.3

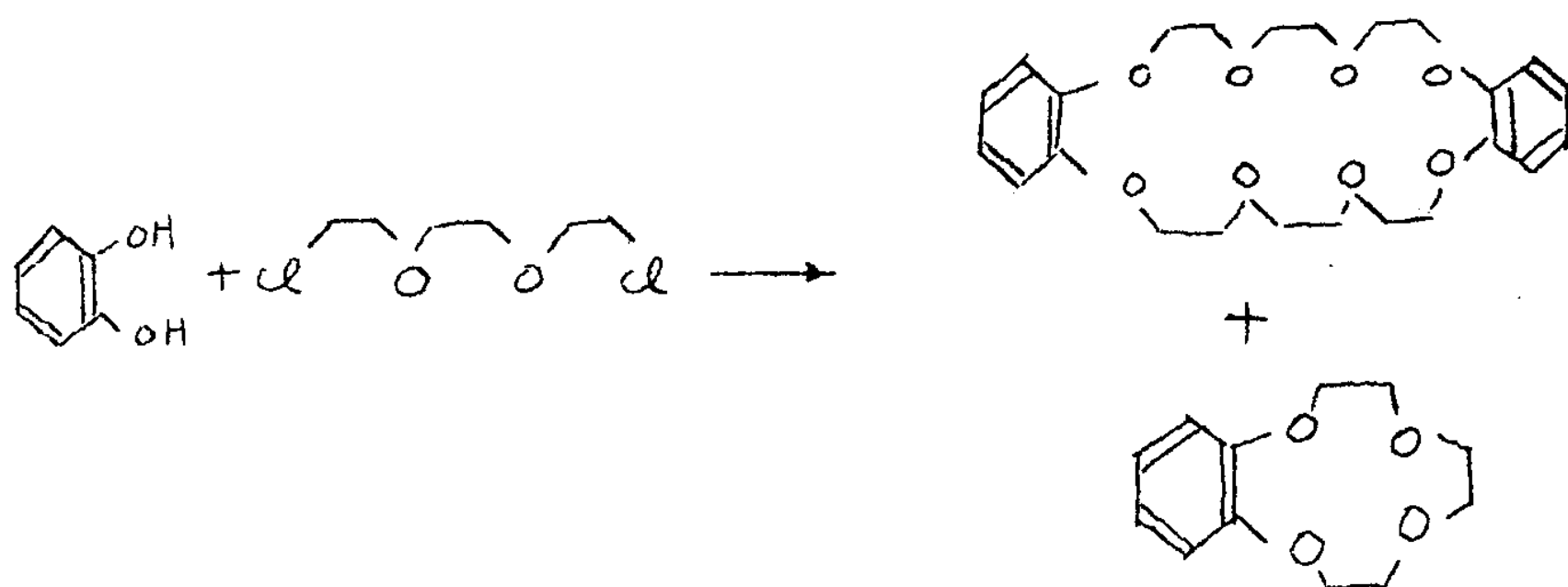
二苯并-24-冠-8及其硝基与

氨基衍生物的合成(摘要)

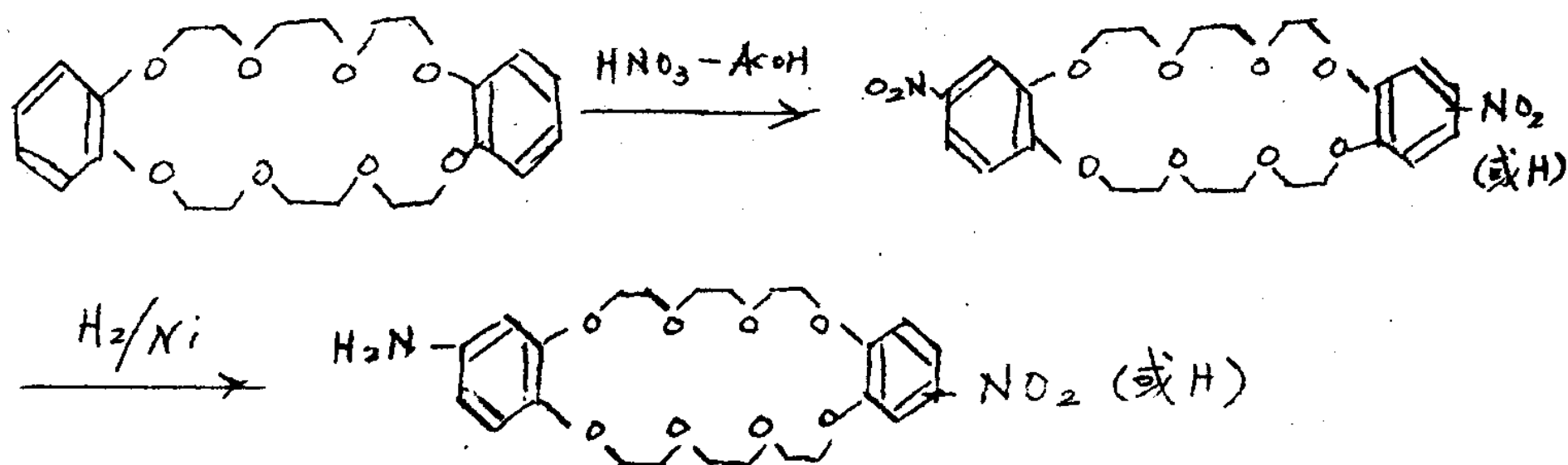
桂一枝 李才斌

(华南工学院化学系)

氨基=苯并-24-冠-8, 由于功能团氨基的存在, 所以是合成含冠-8的高分子冠醚的重要中间体。这种冠醚, 还未见有文献报导。虽有含二苯-24-冠-8聚酰胺的报导, 但其中间体=氨基二苯-24冠-8的合成及物理常数都未公开^[1]。我们以邻苯二酚与1,8-二氯-3,6-二氧杂辛烷为原料, 在KOH的作用下, 用一步法合成二苯并-24-冠-8与苯并-12-冠-4的混合物, 然后用乙醚作溶剂, 将它们分离^[2]



所得的二苯并-24-冠-8再经硝化、还原, 制得了硝基与氨基衍生物。



奇怪的是我们所得到的硝基衍生物与氨基衍生物，从它们的熔点及其含氮元素的定量分析数据来看，似乎只是一硝基和一氨基衍生物。究竟是否确实，还有待进一步试验。

参考文献

- (1) J. M. Lehn Telrabedoon 31, 2791
(1975)
- (2) L. W. Frost, U. S. Pat. 3, 956, 136
(11 May 1976)
- (3) 秦圣英 化学试剂 5, 29 (1981)

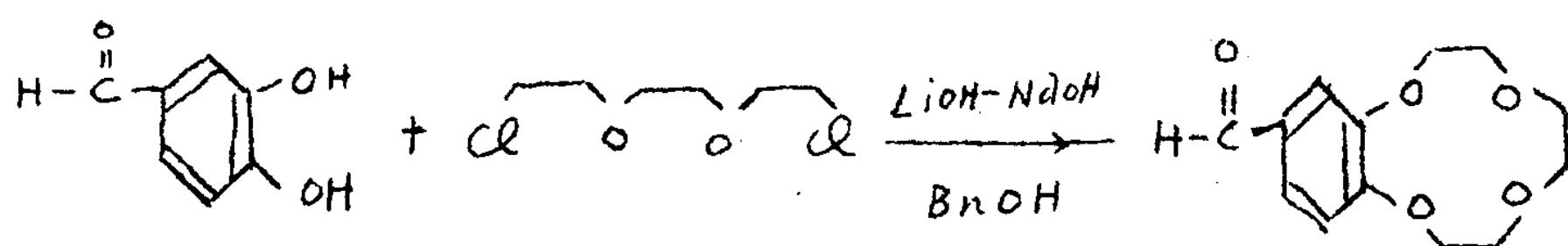
4'-甲酰基苯并-12-冠-4的合成

(摘要)

刘芸菊 吴龙秀 刘跃进 桂一枝等

(华南工学院化学系)

带有功能团甲酰基的冠醚，由于其甲酰基既可以进一步氧化成羧基，又可以还原成羟甲基，所以它是合成高分子冠醚的重要中间体。我们以 3,4-二羟基苯甲醛与 1,8-二氯-3,6-二氧杂辛烷为原料，以锂离子作模板剂，在 NaOH 的存在下，合成了 4'-甲酰基苯并-12-冠-4 [1,2]。并测定了它的结构。该化合物目前还未见有文献报导。



4'-甲酰基苯并-12-冠-4

反应中除了生成 4'-甲酰基苯并-12-冠-4 外，还有少量的 4', 4''-二甲酰基-苯并-24-冠-8 生成，据报导 [3] 单苯并冠醚-5 双苯并冠醚在乙醚中的溶介度有很大差别。本研究在提纯时亦经乙醚处理，分离出极少量的双苯并冠醚，得到纯净产品。

实验部分

在三立升三口瓶中加水 125 毫升，固体氢氧化钠和氢氧

化锂各30克, 搅拌使其溶介, 再加入925毫升正丁醇, 在氮气保护下迅速加入94.185克(0.6825 mol) 3,4-二羟基苯甲醛。在激烈搅拌下加热回流, 於两小时内滴加完127.63克(0.6825 mol) 的1,8-二氯-3,6-二氧杂己烷, 继续搅拌回流26小时。冷至室温, 搅拌下滴加25毫升的浓盐酸, 静置过夜。抽滤, 沉淀用少量丙酮洗涤。洗液与滤液合并, 先常压, 后减压下蒸出溶剂, 棕褐色粘稠剩余物用1000毫升氯仿溶介, 抽滤, 滤液用水洗多次, 分出氯仿层, 蒸出氯仿后得棕褐色粘稠物, 用正庚烷於回流温度下萃取粘稠物, 趁热倾出萃取液得白色混浊液, 直至萃取液不再呈混浊时为止。萃取液冷却后得白色结晶並带有少量黄色油状物, 用乙醚处理后, 仅留下极少量不溶的白色晶体。溶剂物蒸去乙醚得淡黄色粘稠液, 再用庚烷萃取, 冷却后析出白色针状结晶。熔点 $74.6 \sim 76.0^{\circ}\text{C}$ 。产量78.8克, 产率: 45.8%。

红外特征: $1510, 1590\text{ cm}^{-1}$ (苯环)
 1110 cm^{-1} (脂肪醚键)
 $810, 880\text{ cm}^{-1}$ (1,2,4-三取代苯)
 1270 cm^{-1} (芳香醚键)
 $1680, 2700, 2850\text{ cm}^{-1}$ (芳醛基)

元素分析: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$

	C(%)	H(%)
计算值:	61.9	6.35
实测值:	61.8	6.37

分子量测定 (质谱仪):

理论值: 252 实测值: 252

参考文献

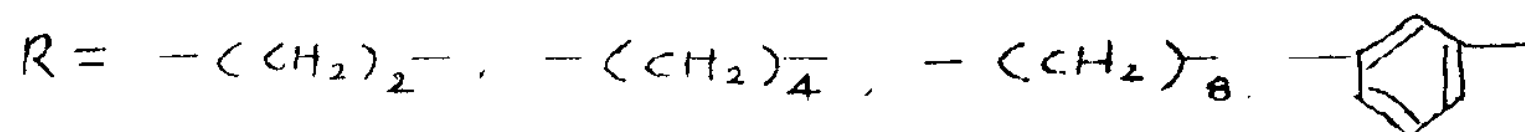
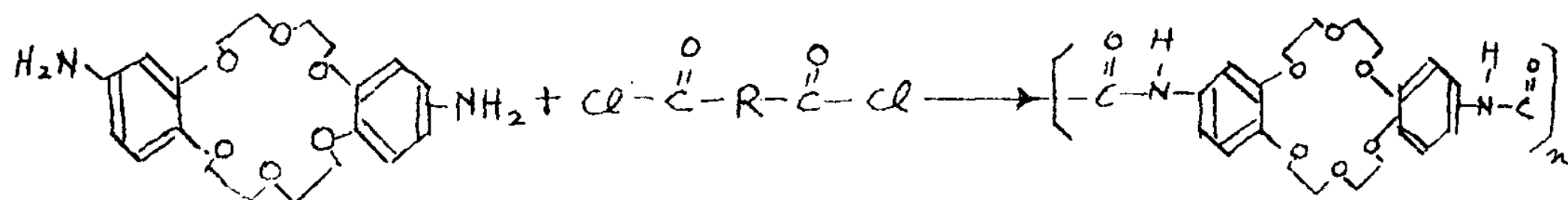
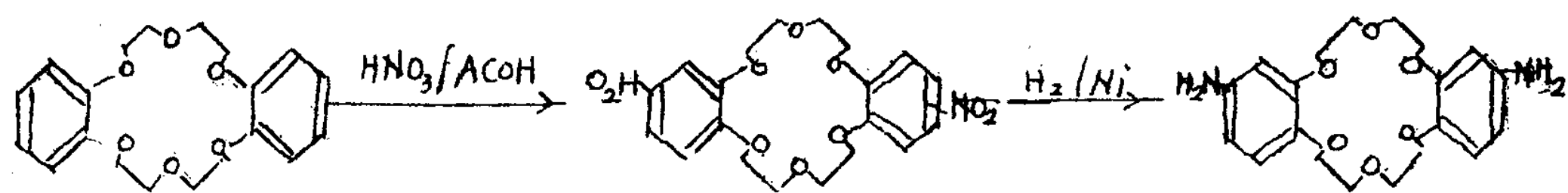
- [2] 秦圣英, 化学试剂, 5, 285 (1981)
- [3] 黄 枢, 化学试剂, 5, 283 (1981)
- [1] R. Ungaro et al J. A. C. S 98, 5198, (1976)

脂—芳聚酰胺冠醚的合成(摘要)

李才斌 桂一枝*

(华南工学院化学系)

据文献报导,聚酰胺冠醚,多为芳香族冠醚与芳香族二元酰卤(或酸酐),或脂肪族冠醚与脂肪族(或芳香族)二元酰卤缩聚而成的〔32〕。而芳香族冠醚与脂肪族二元酰卤缩聚而成的脂—芳聚酰胺冠醚,目前还未见报导。为了探讨这种聚酰胺冠醚的性能,我们将二苯并-18-冠-6经硝化,还原,制得4,4'-二氨基二苯并-18-冠-6的顺反两种异构体,然后分别与三种酰氯(丁二酰氯、己二酰氯、癸二酰氯)进行缩聚,制得了六种脂—芳聚酰胺冠醚。同时又以二氨基冠醚与间苯二甲酰氯缩聚制得芳—芳聚酰胺冠醚。并分别测定了它们对 K^+ 的结合容易,进行对比。此外,还测定了顺式聚己二酰胺冠醚的特征粘度。



实验部分

(一) 4,4'-二硝基-二苯并-18-冠-6 与 4,4'-二氨基二苯并-18-冠-6 的制备

按 *Pedersen* 的方法制得二苯并-18-冠-6，熔点为 $163^{\circ}\sim 163.5^{\circ}\text{C}$ 。

将 50 g (0.13 摩尔) 二苯并-18-冠-6 和 1000 ml 氯仿放入一个装有搅拌口、水冷凝管和滴液漏斗的反应瓶中。搅拌使冠醚溶解后，加进 750 ml 冰醋酸，然后在 30 分钟内滴入 35 ml 浓硝酸，在 100 ml (冰醋酸中的硝化溶液)。不加热，继续搅拌反应物一小时。再加热回流三小时。将反应瓶中之物趁热过滤，得到反式-二硝基衍生物 23 g，熔点为 $235^{\circ}\sim 244.5^{\circ}\text{C}$ 。将母液放置，沉淀出黄色顺式-二硝基衍生物 18.5 g，熔点为 $200^{\circ}\sim 204^{\circ}\text{C}$ 。二硝基衍生物的总产率为 64%。

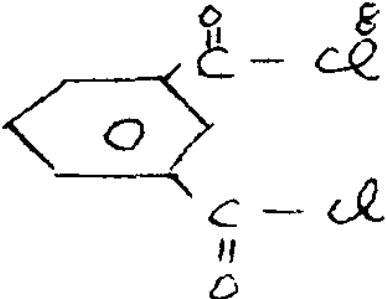
将顺式(或反式)二硝基-二苯并-18-冠-6 毫克放入高压釜中，加入 250 ml 二甲基甲酰胺，再加入两角匙 *Raney* 镍催化剂，通氢气至 $15\text{ Kg}/\text{cm}^2$ 在室温下搅拌 1.5 小时。反应完毕后，过滤反应物，得到澄清滤液，减压蒸去溶剂，在苯中沉淀，过滤、苯洗、干燥后得浅黄色粉末 1.40 g 产率为 82.3%。测熔点 顺式-氨基物为 $178^{\circ}\sim 184^{\circ}\text{C}$ 反式-氨基物为 $197^{\circ}\sim 202^{\circ}\text{C}$ 。作红外光谱图，在 $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 处有明显的强吸收峰。

(二) 缩聚反应

1. 各种二元酰氯的制备

将相应二元羧酸与氯化亚砷按克分子数比 1:3 的用量放入反应瓶中，不断搅拌并加热回流，产生大量气体。约经二

时后，无气体放出。在水浴上蒸去过氧氯化亚砷，然后减压蒸馏得到各二元酰氯。

酰氯名称	结构式	沸点
丁二酰氯	$\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{Cl}$	$192^\circ\sim 193^\circ\text{C}$
己二酰氯	$\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{Cl}$	$120^\circ\text{C}/12\text{ mm Hg}$
癸二酰氯	$\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{Cl}$	$182^\circ\text{C}/16\text{ mm Hg}$
间苯二甲酰氯		

2. 缩聚反应

在装有搅拌器的三口并口放入 1g 顺（或反）式-4,4'-氨基-二苯并-18-冠-6（2.5 毫摩尔）和等克分子数的二元酰氯，加入 10 ml 二甲基乙酰胺，在氮气保护下搅拌，反应物逐渐变稠，颜色变暗，并放出大量热。继续搅拌待自然冷却后，静置过夜。再将反应物倾入冰水中，猛烈搅拌得到沉淀物，过滤，然后在五氧化二磷存在下减压干燥，得到相应的无定型聚酰胺树脂。

聚合物	转化率	颜色
聚-顺-丁二酰胺冠醚	96.5%	浅黄
聚-反-丁二酰胺冠醚	94.9%	浅褐
聚-顺-己二酰胺冠醚	98.5%	浅黄
聚-反-己二酰胺冠醚	96.0%	褐色
聚-顺-癸二酰胺冠醚	95.4%	灰白
聚-反-癸二酰胺冠醚	98.9%	浅灰
聚-顺-间苯二甲酰胺冠醚	96.5%	灰白
聚-反-间苯二甲酰胺冠醚	94.6%	浅褐

(三) 络合容量的测定

用苦味酸钾外测得各聚酰胺对 K^+ 络合容量如下:

聚酰胺冠醚	样品外观	测试介质	络合容量 (KOH毫克/克树脂)
聚-顺-丁二酰胺冠醚	浅黄	水	5.15
聚-反-丁二酰胺冠醚	浅褐	水	6.23
聚-顺-己二酰胺冠醚	浅黄	水	6.59
聚-反-己二酰胺冠醚	褐色	水	4.62
聚-顺-癸二酰胺冠醚	灰白	水	6.98
聚-反-癸二酰胺冠醚	浅灰	水	5.75
聚-顺-间苯二甲酰胺冠醚	灰白	水	7.64
聚-反-间苯二甲酰胺冠醚	浅褐	水	8.86

在大甲基砷酰胺中测定聚-顺-己二酰胺冠醚在 28°C 时的特征粘度为 $3.45\text{g}^{-1}\text{dL}$ 。

从以上实验事实说明, 我们研制的脂肪族酰胺高分子冠醚对 K^+ 具有一定的络合能力, 其络合容量与二氨基二苯并冠醚的顺、反异构体结构无关, 但略低于芳香族酰胺(聚-间-苯二甲酰胺)。提供了将这几种脂-芳聚酰胺冠醚有可能制成犹如聚-间-苯二甲酰胺一样的成型高分子冠醚(如制成薄膜等)。

主要参考文献

[1] W. M. Feigonbaum and R. H. Michel.

J. Polym. Sci. A-1 9.817 (1971)

[2] J. M. Lehn. Tetrahedron 31. 2791 (1975)

* 华南工学院 林绮年、覃昌混参加了部分工作。

合成钴、镍硫氰酸盐的 18 王冠 6

和二苯并 18 王冠 6 固体络合物

张静智 樊悦朋

(山东大学 化学系)

引 言

冠醚是一类新型的中性有机化合物。1967年C. J. Pedersen^[1]从有机合成的付产物中发现了二苯并 18 王冠 6，后又合成了一系列冠醚化合物及它们的金属化合物，在第十次国际配位化学会议上宣布了他的发现。从此，冠醚化合物成为新型的一类化合物为各国化学家所重视。十余年来，随着对冠状化合物性质的深入探讨，还在广泛的领域开展了应用研究，发展非常迅速。据文献报导^[1, 2]先后合成的各种冠醚络合物的金属离子有 Li^+ 、

Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Hg^+ 、 Tl^+ 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ce^{3+} 、金属系及金属系元素中的大部份以及 NH_4^+ 和 RNH_4^+ 等。这些金属络合物中，有许多能得到它们的晶体。

本文用二种冠醚(18王冠6和二苯并18王冠6)分别制得了它们与钴、镍硫氰酸阴离子形成的络合物。由红外光谱和化学分析确定了钴硫氰酸阴离子与二苯并18王冠6形成的络合物的组成,并以元素分析结果证实。

实 验 部 份

仪器及药品

仪器 72型分光光度计

SPECORD 71 IR 红外光谱仪

日立 260—50 红外光谱仪

X₄ 显微镜熔点测定仪

药品 18王冠6(18C6) 上海有机研究所

二苯并18王冠6(DB18C6) 按〔1〕方法Ⅱ

制。 熔点162—163.5℃

其他试剂均为分析纯

实验内容

1、钴、镍硫氰酸阴离子的18C6络合物的合成:

配制 NH_4CNS (0.8 mol/l), 18C6 (0.1 mol/l) 的混合水溶液, 逐滴加入 CoCl_2 水溶液 (0.05 mol/l), 生成的兰色沉淀即为钴硫氰酸根18C6络合物。水洗、干燥之。以同样浓度 NiCl_2 代替 CoCl_2 如上述实验, 可得绿色沉淀即为镍硫氰酸根18C6络合物。从所得沉淀量可知钴硫氰酸根18C6络合物在水中的溶解度比镍硫氰酸根18C6络合物小。

2、钴、镍、铜硫氰酸阴离子的DB18C6络合物的合成。

方法1、配制DB18C6 氯仿溶液和 CoCl_2 、 NH_4CNS 混合水溶液。将上述二种溶液混合、搅拌，在二相液面交界处有少量兰色晶体生成。水浴加热，使氯仿蒸发，在剩余的水相中得到兰色针状晶体。过滤、乙醇洗涤、干燥。

方法2、分别制备DB18C6、 CoCl_2 、 NH_4CNS 的甲酸溶液。混合三种溶液，便可得到兰色针状晶体。以 NiCl_2 、 CuCl_2 分别代替 CoCl_2 ，用上述方法分别制得绿色和黄色针状晶体。由于铜容易生成 $\text{Cu}(\text{CNS})_2$ 黑色沉淀，故混合时必须慢慢滴加。

3、测定了上述制得的五种固体络合物的红外光谱。为进行比较，还测定了18C6、K-18C6、DB18C6、K-DB18C6的红外光谱。图1—图9（略）

4、钴硫氰酸根DB18C6络合物组成的测定。

根据络合物的红外谱图可知 CNS^- 是络合物的组份之一。测定络合物组成即测定钴、 CNS^- 、DB18C6的摩尔比。

① 平衡浓度法。取1.8000克固体络合物溶于一定量DB18C6的甲酸中，加入过量已知准确浓度的 CoCl_2 、 NH_4CNS 甲酸溶液各40ml，使总体积为200ml。混匀、平衡、静置。取上层清液进行分析。用亚硝基R红盐作显色剂，分光光度法测定钴。 CNS^- 用过量 AgNO_3 回滴。结果见表1。

② 限定对数法^{〔5〕}：从三条直线的斜率得摩尔比为
 $\text{Co}^{2+} : \text{CNS}^- : \text{DB18C6} = 0.519 : 2.022 : 1.039 = 1 : 4 : 2$ 。图10。

③ 固体络合物的元素分析〔注〕。结果为

C : 50.02% ; H : 5.71 ; N : 8.13% ;
S : 12.14%

注：山东省化学研究所测定。

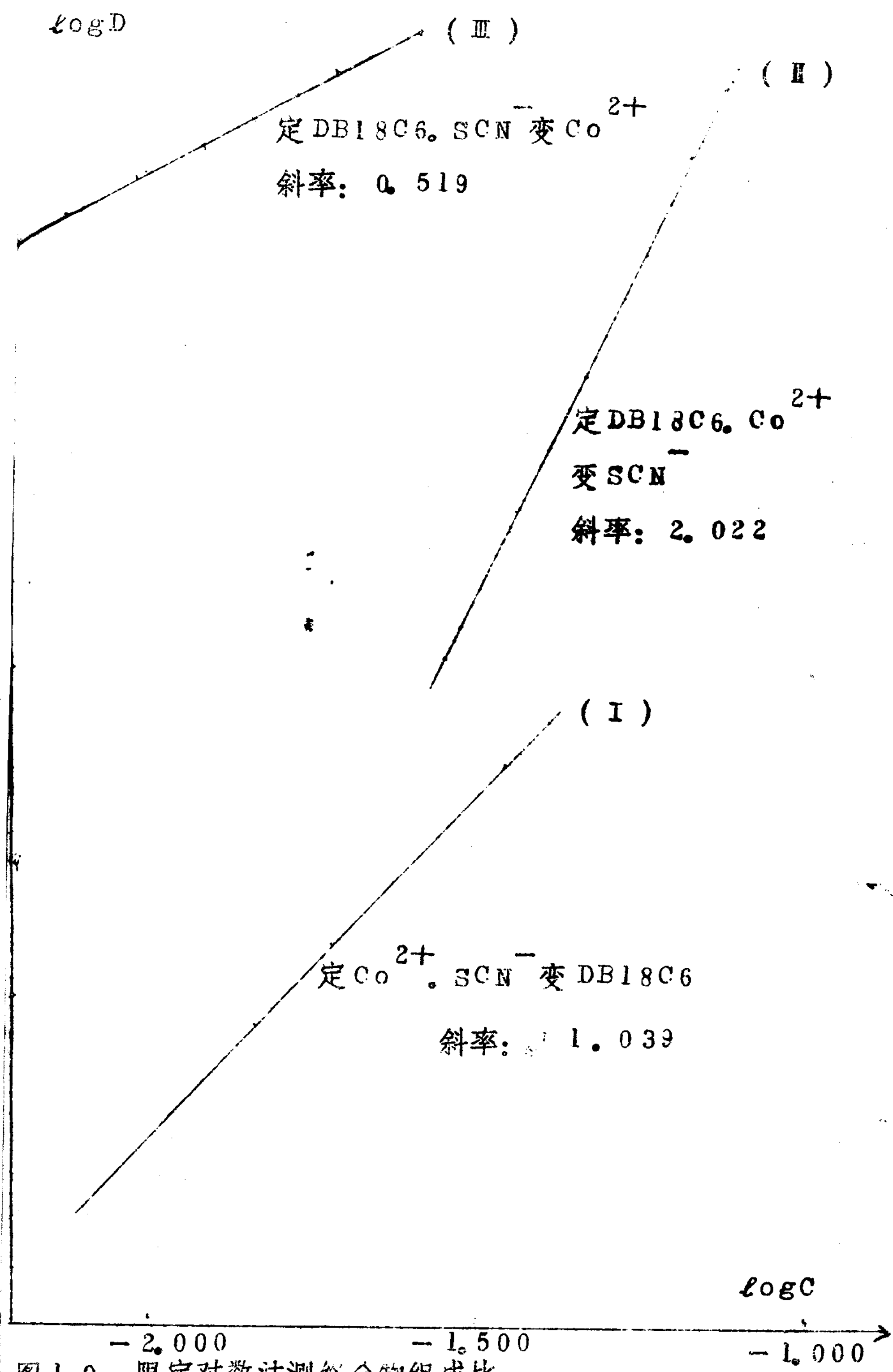


图 10. 限定对数法测络合物组成比。

		原 始 溶 液	平 衡 溶 液	络合摩尔数
钴 (II)	浓度 (M)	0.3150	0.05185	
	摩尔数	$\frac{0.3150 \times 40}{1000} = 0.01260$	$\frac{0.05185 \times 200}{1000} = 0.01037$	0.00223
硫 氰 酸 根	浓度 (M)	1.6228	0.2765	
	摩尔数	$\frac{1.6228 \times 40}{1000} = 0.06491$	$\frac{0.2765 \times 200}{1000} = 0.05530$	0.00961
DB18C6	浓度 (M)	0.2500	≤ 0	
	摩尔数	0.0050	≤ 0	0.0050
摩尔比		$\text{Co}^{2+} : \text{CNS}^- : \text{DB18C6} = 0.002230 : 0.009610 : 0.0050 = 1 : 4 : 2$		

根据平衡浓度法和限定对数法结果, 考虑到固体络合物的电荷平衡, 组份的摩尔比应是



由此理论比值换算成元素百分含量与元素分析实验结果相近, 见表 2。

表 2、钴硫氰酸根 DB18C6 络合物中元素含量

	C%	H%	N%	S%
实验值	50.02	5.71	8.13	12.14
理论值	50.41	5.39	8.02	12.23

讨 论

1、比较各红外光谱图发现

① 络合物的红外光谱图上 $2025 \sim 2070 \text{ cm}^{-1}$ 间出现了明显的吸收峰, 而在 18C6 和 DB18C6 的红外光谱图中却没有。此峰是 CNS^- 的特征吸收峰。

② 络合物的红外光谱图上 3510 cm^{-1} 附近没有吸收, 表明合成的络合物中没有 H_2O 。由甲酸及氯仿两种溶剂分别制得的固体络合物, 其红外光谱图相同, 谱图上 1700 cm^{-1} 附近也没有吸收, 表明络合物中不存在溶剂甲酸的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收, 组成与溶剂无关。

③ 分别比较 18C6 和 18C6 的钴、镍、钾络合物的红外光谱图以及 DB18C6 和 DB18C6 的钴、镍、铜、钾络合物的红外光谱图，发现 $700\text{—}1600\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰基本存在。对比 18C6 和 DB18C6 二组红外光谱还可看到 1120 cm^{-1} 和 936 cm^{-1} 两个吸收峰始终存在。这是冠醚环的特征吸收峰。

2、平衡浓度法和限定对数法确定的固体络合物组份的摩尔比换算得元素百分含量与元素分析实验结果一致，这个结论从分析实验现象来看是合理的。假若 $\text{CO} : \text{DB18C6}$ 为 $1 : 1$ ，那么从平衡浓度法数据看，与沉淀平衡的上层溶液中应该有

$0.0050 \times 0.00223 = 0.00277\text{ mol DB18C6}$ 。
因 DB18C6 不溶于水，当用水稀释上层清液时，应该析出 DB18C6。然而试验中却没有沉淀析出，这表示在过量

CO^{2+} 、 CNS^- 存在下，溶液中少量 DB18C6 几乎全部络合。根据实验确定的摩尔比，考虑到电荷平衡，固体络合物组份的摩尔比是



3、由于在合成络合物及分析测定中，必须首先满足

$\text{CO}^{2+} : \text{CNS}^- = 1 : 4$ 以上才能进行。可以推断， CO^{2+} 是以络阴离子 $[\text{CO}(\text{CNS})_4]^{2-}$ 形式与冠醚结合的。