二环己基并 18 冠 6 的制备方法

童利斌* 田国新 宋崇立

(清华大学核能技术设计研究院 北京 102201)

关键词 二苯并-18-冠-6, 二环己基并-18-冠-6, 制备

中图分类号: O624

自 Pedersen^[1]报道了冠醚的制备及其对阳离子的特殊络合能力以来,对冠醚类化合物已有许多研究报道.作者根据我国高放废液的特点建立了用二环己基并 18 冠 6(DCH18C6)~正辛醇体系从高放废液中萃取分离⁹⁰Sr的流程,并进行了热实验^[2].影响冠醚类萃取剂工业化应用的一个主要因素是其合成成本较高.本文报道 DCH18C6的一种简化的合成方法.

试剂和仪器:二甘醇,CP,上海试剂三厂;亚硫酸氯,CP,北京石鹰化工厂;邻苯二酚,AR,军事医学科学院药材供应站;正丁醇,AR,沈阳试剂厂;丙醇,甲醇,均为AR,中国人民解放军第9066工厂;氢氧化钠,CP,北京化工厂. Gallenkamp MFB-595熔点仪, Nicolet Magna 750 II 红外光谱仪, DMX-300核磁共振谱仪, VGZAB-HS质谱仪, G H的元素分析用经典方法测定.

双(2-氯乙基)醚的合成:在装有搅拌器、回流冷凝器、控温温度计、恒压滴液漏斗的四口瓶中加入 190 mL(2.0 mol)二甘醇,在搅拌下滴加 294 mL(4.1 mol)亚硫酸氯,逸出气体用碱液吸收. 30 min滴加完毕,迅速升温至 105~110℃,反应 90 min至无气体逸出.减压蒸馏收集 108~110℃/1.33 kPa馏份 218 g(无色液体),产率 7%.产品折光率 n_D^{20} = 1.4563(文献值 1.4560);质谱:分子离子峰 142(理论值 142);红外光谱上未发现—OH峰,在 752 cm^{-1} 处有 C—C强峰;元素分析实测值(计算值) %: C 33.6(33.9), H 5.7(5.6).

Pichler 钌的制备:将钌粉 1 g 氢氧化钾 10 g 和硝酸钾 1 g 在坩埚中约 400℃下加热 1~2 h使之熔融.冷却后溶于水,溶液加热至沸腾,向其中逐滴加入甲醇,立刻还原生成黑色的沉淀.加入略过量的乙醇,冷却至室温,放置片刻后除去上部澄清液,将沉淀用稀硝酸溶液洗涤,再用去离子水洗净并在 110℃干燥.

DCH18C6的合成:在 0.5 L 不锈钢高压釜中加入 60 g(0.167 mol)二苯并 18 冠 6(按文献[1]方法制备), 200 mL 正丁醇, 0.2 g Pichler 钌催化剂.将系统用氮气冲洗 3 次后,通氢气冲洗 3 次,再通入氢气至 8 MPa.搅拌,升温至 90℃氢化.约 4 h 后系统压力不再下降,冷却至室温,排气,过滤除催化剂.滤液置于旋转蒸发器中浓缩,得无色粘稠状物质.将其溶于 40℃ V(甲醇) V(水)为 1:1 的混合溶剂中,冰盐浴冷却结晶,得 40.3 g 白色晶体,产率 65%.熔点: 50~56℃(文献值^[3] 38~54℃);质谱: 372(计算值 372.41);IR 与 DB18C6 的 IR 图比较,发现 3075 1450 1500 1580 735 770 cm^{-1} 等处苯环的特征吸收峰消失,而 2860~2940 cm^{-1} 处 CH₂ 伸缩振动吸收峰增强;¹H NMR, δ 1.23~1.28(m, 环己基间位直立型质子, 4H), 1.41~1.45(m, 环己基间位平展型质子, 4H), 1.54~1.60(m, 环己基邻位直立型质子, 4H), 1.80~

1. 86(m, 环己基邻位平展型质子, 4H), 3. 51~ 3. 58(q, 环己基的 CH, 4H), 3. 62~ 3. 73(t, —OCH₂CH₂O—, 16H); 元素分析实测值(计算值) %: C 64. 4(64. 5), H 9. 7(9. 7).

结果与讨论

本文采用二甘醇与亚硫酸氯在搅拌下直接反应合成双(2-氯乙基)醚, 简称二氯乙醚. 反应温度 100~ 120℃, 反应时间 90~ 120 min. 反应完全后, 可直接将反应混合物用水循环真空泵减压蒸馏, 收集 108~ 110℃ / 1. 33 kPa 馏份即可. 改进后的方法比 Pedersen 方法^[1]大大缩短了反应时间, 分离提纯也大为简化, 并且未用苯和吡啶, 降低了反应过程的毒性和试剂成本.

脂环族冠醚的一般合成法是将苯并冠醚或二苯并冠醚溶于二氧六环或正丁醇中, 在高达 120℃ 和 15 MPa 下, 用载在氧化铝上的钌催化剂进行氢化, 反应时间长达 20 h^[3]. 文献[4]报道的反应条件也都比较苛刻. 本文氢化反应采用 Pichler 钌作催化剂, 通常 1 mo 待反应的二苯并 18 冠 6 需加入 0. 8~ 1. 5 g 催化剂. 我们发现, 在很温和的条件下, 反应仍很易于进行. 反应温度 50~ 90℃, 反应压力 3~ 8 MPa. 反应时间大大缩短, 通常为 2~ 4 h. 催化剂的回收率高达 98%.

二环己基并 18 冠 6 合成产品的分离提纯也是主要难点之一, 一般方法是减压蒸馏蒸除溶剂后经柱层析, 洗出液再经浓缩后静置结晶. 但实验表明, 室温下很难结晶, 通常只能得到粘稠的糊状物质. 其原因是催化氢化制得的二环己基并 18 冠 6 是立体异构体 A(cis-syn-cis, mp 69~70℃) 和 B(cis-anti-cis, mp 83~ 84℃) 共约占 95% 的混合物, 其熔点约 30~ 50℃^[5], 晶核成长缓慢, 室温下很难从粘稠状液态中结晶, 加晶种效果亦不明显, 必须在低温下静置很长时间才能结晶. 本文将反应混合物常压蒸馏浓缩后, 用 V(甲醇) : V(去离子水) = 1 : 1~ 1 : 4 的混合溶剂在稍高于室温下溶解, 然后冰盐浴结晶, 得到只含 A 和 B 的白色棱柱形晶体. 且 A 约占 83% (相同条件下 A 对 S_r 的萃取分配比要比 B 高 10 倍). 此方法简便快速, 避免了费时费力而不适合于规模化生产的柱层析分离.

参 考 文 献

- 1 Pedersen C. J. *J Am Chem Soc*, 1967, **89**: 2495
- 2 王建晨 (WANG Jian-Chen), 王秋萍 (WANG Qiu-Ping), 宋崇立 (SONG Chong-Li). 原子能科学技术 (*Yuanzineg Kexue Jishu*), 1998, **32**(增刊)(Suppl): 57
- 3 Pedersen C. J. USP 3687978, 1972
- 4 Egorov E. M., Kobrin V. S., Lubenets E. G., *et al.* USSR Su 1027162, 1972
- 5 Pedersen C. J. *J Am Chem Soc*, 1967, **89**: 7017

Preparation of Dicyclohexyl-18-crown-6

TONG Li-Bin*, TIAN Guo-Xin, SONG Chong-Li

(*Institute of Nuclear Energy and Technology, Tsinghua University, Beijing 102201*)

Abstract For hydrogenation of dibenzo-18-crown-6 the catalyst RuO₂ on alumina was used instead of reported Pichler-ruthenium. The separation and purification processes of the target product also have been improved. The method is much simple, economic and time-saving.

Keywords dibenzo-18-crown-6, dicyclohexyl-18-crown-6, preparation