

## 2,6-二取代苯并二噁唑的研究(I)

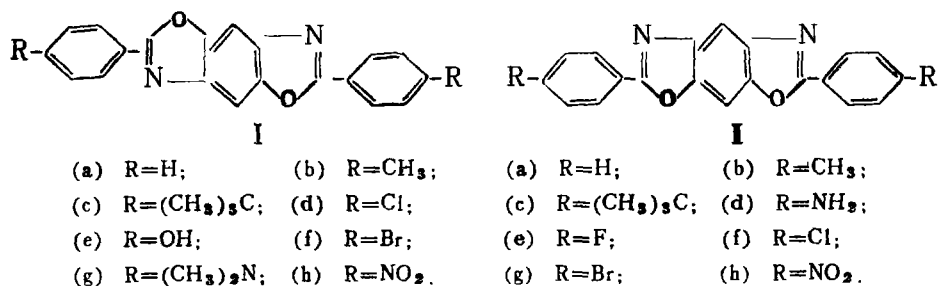
高振衡 周一民 王明真 潘家杏 范秀菊

(南开大学化学系)

### 摘要

合成了八种2,6-二取代苯并[1,2d; 4,5d']二噁唑和八种2,6-二取代苯并[1,2d; 5,4d']二噁唑,测定了化合物的熔点、紫外光谱、荧光发射光谱及激光性能。

在研究有机化合物的结构与性能之间的关系的过程中,我们继前文<sup>[1]</sup>报导的几种苯并噁唑-1,3衍生物和噁二唑-1,3,4衍生物,又合成了八种2,6-二取代苯并[1,2d; 4,5d']二噁唑(I)和八种2,6-二取代苯并[1,2d; 5,4d']二噁唑(II),测定了化合物的熔点、紫外光谱、荧光发射光谱和激光转换效率。



### 实验部分

#### 1. 2,6-二取代苯并[1,2d; 4,5d']二噁唑

##### (1) 2,5-二(取代苯甲叉)亚胺对苯醌<sup>[2]</sup>

将2.8克(0.02克分子)2,5-二氨基对苯醌,0.04克分子的苯甲醛或取代苯甲醛,加到40毫升无水乙醇中,加入几滴六氢吡啶,搅拌,加热回流至颜色不再发生变化为

止(约5—10小时),冷却,吸滤收集产品,用乙醇洗涤,在真空中干燥。

#### (2) 2,6-二取代苯并[1,2d; 4,5d']二噁唑<sup>[3]</sup>

将0.01克分子粗制的2,5-二(取代苯甲叉)亚胺对苯醌和0.02克分子四乙酸铅加到30毫升36%醋酸中,搅拌,加热,回流2—5小时。冷却后倒入冷水中,吸滤,依次用热水,少量DMF,热水和乙醇洗涤,在空气中干燥。产品收率、提纯方法、熔点和分析结果见表1,紫外光谱、荧光发射光谱和激光转换效率见表3。

#### 2. 2,6-二取代苯并[1,2d; 5,4d']二噁唑<sup>[3,4]</sup>

将0.02克分子4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐<sup>[5,6]</sup>和0.04克分子苯甲酸或对-取代苯甲酸加到约10—30倍重量的多聚磷酸中,搅拌,加热到反应物温度升高至110°C左右时,逸出大量氯化氢气,继续升温至150—160°C保持四小时,然后冷却至100°C左右,倒入400克冰-水中。静置过夜,吸滤收集产品,用5%碳酸钠水溶液洗涤所得固体至洗液不呈酸性为止。吸滤,用水洗涤,在真空干燥器中干燥后,从1,4-二氧六环中重结晶。产物的收率、熔点和元素分析结果见表2。紫外光谱、荧光发射光谱和激光转换效率见表4。

## 激 光 测 量

使用的氮激光器是南开大学物理系自制的改进Blumlein平板传输线结构氮激光器,激光输出能量约为2mJ,采用热电堆能量计测量激光染料的激光输出能量。测试时取10个光脉冲累加的偏转读数与氮激光的相应读数作比较,计算转换效率。

## 讨 论

由测试结果可以看出在这些2,6-二取代苯并[1,2d; 4,5d']二噁唑和2,6-二取代苯并[1,2d; 5,4d']二噁唑之间,化合物的分子结构以及取代基的电子效应和化合物的光性能(电子光谱、荧光发射光谱和激光转换效率)是密切关联的。

(1) 有对称中心的类型I化合物比相应的没有对称中心的类型II化合物的紫外光谱( $\lambda_{max}$ )和荧光发射光谱( $\lambda_{max}$ )波长长;激光转换效率高。

(2) 在同一系列化合物中取代基(R = H, CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C)的给电子性愈强,化合物的电子光谱( $\lambda_{max}$ )和荧光发射光谱( $\lambda_{max}$ )波长愈长。

(3) 在同一系列化合物中,比较对-F,对-Cl和对-Br取代的衍生物,可以看出取代基的吸电子效应愈强,化合物的电子光谱( $\lambda_{max}$ )和荧光发射光谱( $\lambda_{max}$ )波长愈短;它们的激光转换效率则随这些取代基的原子序数的递增而递减。

(4) 比较取代基NH<sub>2</sub>和F的电子效应,同样地反映出取代基的吸电子性强,则电子光谱( $\lambda_{max}$ )和荧光发射光谱( $\lambda_{max}$ )波长短。

表 1 化合物 I 的收率、提纯方法、熔点和分析结果

R	分子式	分析结果										颜色	熔点 °C	收率 %	精制方法
		计算值 %					实验值 %								
		C	H	N	X*	C	H	N	X*						
H(2,7,9)	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	76.91	3.87	8.97		77.44	3.79	8.60		白	325-7	粗 80	升 华		
CH <sub>3</sub> (2,7)	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	77.63	4.74	8.23		77.89	4.75	8.34		无色	324 升 华	粗 90	升 华		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	79.21	6.65	6.60		79.51	6.72	6.12		白	272 升 华	粗 75.4	升 华		
Cl(7)	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	63.01	2.64	7.35	18.60	63.22	2.37	6.83	18.58	白	360 不 熔	11.5	1,4-二氧六环中重结晶		
OH	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	69.76	3.51	8.14		69.98	3.79	7.90		浅黄	360 不 熔	粗 90.1	DMF 中 重 结 晶		
Br	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	51.09	2.14	5.96	34.00	51.04	2.04	5.74	34.20	浅黄	360 不 熔	粗 80.9	升 华		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	72.34	5.57	14.06		72.76	5.54	13.81		黄	360 不 熔	粗 90	DMF 柱 层 析		
NO <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	59.71	2.51	13.93		60.20	2.37	13.66		黄	360 不 熔	粗 90.5	升 华		

\* X: 卤素

表 2 化合物 I 的收率、熔点和分析结果

R	分子式	分析结果										颜色	熔点 °C	收率 %
		计算值 %					实验值 %							
		C	H	N	X*	C	H	N	X*					
H	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	76.91	3.87	8.97		76.90	3.74	8.85		无色	332	94.5		
CH <sub>3</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	77.63	4.74	8.23		78.16	4.79	8.24		无色	349	53		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	79.21	6.65	6.60		79.50	6.61	6.54		无色	358	72		
NH <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	70.17	4.12	16.37		70.05	4.12	16.15		黄	360 不 熔	75		
F	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	68.96	2.89	8.04		69.25	3.18	8.30		无色	344	56.7		
Cl	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	63.01	2.64	7.35	18.60	63.23	2.57	7.15	18.45	白	360	74.8		
Br	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	51.09	2.14	5.96	34.00	51.03	1.99	5.78	34.31	白	360 不 熔	80.8		
NO <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	59.71	2.51	13.93		59.10	2.66	13.62		黄	360 不 熔	45		

\* X: 卤素

表3 化合物 I 的紫外光谱、荧光发射光谱和激光转换效率

R	紫 外 光 谱		荧 光 光 谱 $\lambda_{max}$ nm	激 光 转 换 效 率		
	$\lambda_{max}$ nm	克分子消光系数 $\epsilon$		克分子浓度	%	溶 剂
H	339	$7.25 \times 10^4$	383	$9.53 \times 10^{-4}$	42	1,4-二氧六环
CH <sub>3</sub>	343	$1.02 \times 10^5$	382	$5.15 \times 10^{-4}$	42	1,4-二氧六环
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	345	$8.6 \times 10^4$	384	$1.0 \times 10^{-3}$	43	1,4-二氧六环
Cl	345	$1.93 \times 10^5$	386	$1.08 \times 10^{-4}$	4	1,4-二氧六环
OH	350	$6.4 \times 10^4$	394	$1.13 \times 10^{-4}$	9	二甲基甲酰胺
Br	346	$4.3 \times 10^4$	389	$1 \times 10^{-4}$	不出光	1,4-二氧六环
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	381	$4.69 \times 10^5$	426	$2.64 \times 10^{-5}$	透 明	二甲基甲酰胺
NO <sub>2</sub>	382	$5.20 \times 10^4$	428	$6.46 \times 10^{-6}$	透 明	二甲基甲酰胺

表4 化合物 II 的紫外光谱、荧光发射光谱和激光转换效率

R	紫 外 光 谱		荧 光 光 谱 $\lambda_{max}$ nm	激 光 转 换 效 率	
	$\lambda_{max}$ nm	克分子消光系数 $\epsilon$		克分子浓度 (M)	%
H	332 246	$5.57 \times 10^4$ $2.59 \times 10^4$	372.2	$1 \times 10^{-3}$	16
CH <sub>3</sub>	335 266	$5.7 \times 10^4$ $2.9 \times 10^4$	373	$1 \times 10^{-3}$	15.7
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	335 266	$6.57 \times 10^4$ $3.35 \times 10^4$	374.1	$1 \times 10^{-3}$ (最佳)	26
NH <sub>2</sub>	352	$9.58 \times 10^4$	402	$5 \times 10^{-4}$	7.3
F	329 262	$5.02 \times 10^4$ $2.67 \times 10^4$	367.4	$1 \times 10^{-3}$	12.3
Cl	337 268	$6.29 \times 10^4$ $3.07 \times 10^4$	380	$1 \times 10^{-4}$	4.6
Br	338 270	$6.57 \times 10^4$ $3.17 \times 10^4$	380	$1 \times 10^{-4}$	不出光
NO <sub>2</sub>			不出光		不出光

注: 1. 溶剂: 1,4-二氧六环; 2. 测紫外光谱、荧光光谱溶液浓度:  $2 \times 10^{-5} M$ ;  
3. 紫外光谱仪: ORD/UV (日本); 4. 荧光光谱仪: 岛津 510 (日本);  
5. 对比样品: PPO; 溶剂: 1,4-二氧六环; 浓度:  $5 \times 10^{-3} M$ ; 激光转换效率: 19.4%.

致谢: 承南开大学物理系陈文驹、林美蓉、张桂兰同志代测激光转换效率; 元素有机化学研究所王永泰同志代测紫外光谱; 刘燕华、黄熙亮等同志代测元素分析; 化学系倪凤淑同志代测荧光光谱, 谨此表示衷心感谢。

## 参 考 文 献

- [1] 南开大学化学系有机化学专业 72 级工农兵学员和教师、天津试剂一厂工人, 化学通报, 144 (1976); 高振衡、李松兰、范秀菊, 南开大学学报, 自然科学版(化学专刊), (2), 32(1977).
- [2] Osman, A. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 966 (1957).
- [3] Hirohashi, R., Hishiki, Y. and Ishikawa, S., *Polymer*, **11**, 297 (1970).
- [4] Uhlig, F., *Angew. Chem.*, **66**, 435-436 (1954); *C. A.* **49**, 10159 *g* (1955).
- [5] Zemplem, G., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **3**, 487-496 (1953).
- [6] Borshe, W. and Feske, E., *Ber.*, **61**, 700 (1928).
- [7] Hirata, N. and Masatoshi, M., *Japan Kokai*, 74 63,734; *C. A.* **82**, 5388 *k* (1975).
- [8] Osman, A. M. and Mohamed, S. A., *U. A. R. J. Chem.*, **14**, 475-492 (1971); *C. A.* **80**, 16426 *f* (1974).
- [9] Osman, A. M., and Bassiouni, I. *J. Org. Chem.*, **27**, 558 (1962).

RESEARCH ON 2,6-DISUBSTITUTED  
BENZO-BISOXAZOLES—I

Kao Chen-heng Zhou Yimin Wang Mingzhen  
Pan Jiaying Fan Xiuju

(Department of Chemistry, Nankai University)

## ABSTRACT

Eight of the 2,6-Di-substituted benzo-[1, 2d; 4, 5d']-bioxazoles as well as eight of the 2,6-Di-substituted benzo-[1, 2d; 5, 4d']-bioxazoles are synthesized. Their *m. p.*,  $\lambda_{\max}$  of UV spectra and fluorescence emission spectra, as well as laser properties are given in tables.