



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101643456 B

(45) 授权公告日 2011.11.09

(21) 申请号 200910067476.6

(22) 申请日 2009.09.02

(73) 专利权人 东北师范大学

地址 130024 吉林省长春市人民大街 5268 号

(72) 发明人 朱东霞 芦红飞 张静 张景萍

(74) 专利代理机构 吉林长春新纪元专利代理有限公司 22100

代理人 陈宏伟

(51) Int. Cl.

C07D 271/10 (2006.01)

C07D 271/107 (2006.01)

C07D 413/14 (2006.01)

(56) 对比文件

孟祥芳. 噁二唑类电致发光材料的合成. 《中国优秀博硕士学位论文全文数据库(硕士)工程科技 I 辑》. 2005, (第 01 期), B014-148.

Xiong Gong, et al.. Ambipolar Charge Transport in Polymer Light-Emitting Diodes. 《J. Phys. Chem. C》. 2009, 第 113 卷 (第 17 期),

第 7398-7404 页.

Yanguang Zhang, et al.. Polymer light-emitting diodes based on a bipolar transporting luminescent polymer. 《J. Mater. Chem.》. 2003, 第 13 卷第 773-777.

Sang Woo Kim, et al.. Synthesis and properties of new electroluminescent polymers possessing both hole and electron-transporting units in the main chain. 《Polymer》. 2002, 第 43 卷第 4297-4305 页.

张立杰. 噁二唑类电致发光材料的合成与性能研究. 《中国优秀博硕士学位论文全文数据库(硕士)工程科技 I 辑》. 2004, (第 04 期), B014-130.

审查员 孙丽丽

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 5 页

(54) 发明名称

一种对称 1, 3, 4-噁二唑的合成方法

(57) 摘要

本发明提供一种对称 1, 3, 4-噁二唑的合成方法, 将羧酸酰化后和水合肼一步反应即可得到对称的酰肼; 对称酰肼在 POCl₃ 溶剂中回流 10 个小时; 反应体系冷却到室温后, 把溶液缓慢地滴加到冰水中, 反应溶液滴加完毕后, 应静置至白色固体物质全部析出, 再进行抽滤, 用水洗涤, 即可得到纯净的目标产物。本发明一步直接得到对称的酰肼, 直接进行环化反应, 所得物质用水处理, 即可得到纯净的目标产物; 对称结构的 1, 3, 4 噁二唑。所用步骤少, 产物的提纯过程所用溶剂为水而不是有机溶剂, 整个合成路线的每一步产率都非常高, 做到化工反应经济又环保。

1. 一种 2,5-二(2-甲氧基)苯基-1,3,4-噁二唑的合成方法,其特征如下:

将 1.52g 的邻甲氧基苯甲酸加入 5mL SOCl_2 , 78°C 下加热回流 10 个小时,冷却到室温,减压蒸出多余的 SOCl_2 , 密闭放在冰水中搅拌 5 分钟;缓慢滴加 2mL 80%的水合肼,滴加完毕后在室温下搅拌 10 分钟,然后加入 20mL 水,搅拌 30 分钟,抽滤,在滤纸上得到白色固体物质;干燥后置于烧瓶中,再加入 10mL 的 POCl_3 , 100°C 下加热回流 10 个小时,冷却到室温,将其澄清溶液缓慢滴加到冰水中并搅拌,滴加完毕后,静置至固体全部析出,抽滤,用水洗涤 3-4 次,在滤纸上得到白色固体,干燥后即得。

2. 一种 2,5-二(2-噻吩基)-1,3,4-噁二唑的合成方法,其特征如下:

将 1.28g 的 2-噻吩甲酸加入 5mL SOCl_2 , 在 78°C 下加热回流 10 个小时,冷却到室温,减压蒸出多余的 SOCl_2 , 密闭放在冰水中搅拌 5 分钟,缓慢滴加 2mL 80%的水合肼,滴加完毕后在室温下搅拌 10 分钟,加入 20mL 水,搅拌 30 分钟,抽滤,在滤纸上得到白色固体物质;干燥后置于烧瓶中,再加入 10mL 的 POCl_3 , 100°C 下加热回流 10 个小时,冷却到室温,将其澄清溶液缓慢滴加到冰水中并搅拌,滴加完毕后,静置至固体全部析出,抽滤,用水洗涤 3-4 次,在滤纸上得到白色固体,干燥后即得。

3. 一种 2,5-二苯基-1,3,4-噁二唑的合成方法,其特征如下:

将 1.22g 的苯甲酸加入 5mL SOCl_2 , 在 78°C 下加热回流 10 个小时,冷却到室温,减压蒸出多余的 SOCl_2 , 密闭在冰水中搅拌 5 分钟,缓慢滴加 2mL 80%的水合肼,滴加完毕后在室温下搅拌 10 分钟,加入 20mL 水,搅拌 30 分钟,抽滤,在滤纸上得到白色固体物质;干燥后置于烧瓶中,再加入 10mL 的 POCl_3 , 100°C 下加热回流 10 个小时,冷却到室温,将其澄清溶液缓慢滴加到冰水中并搅拌,滴加完毕后,静置至固体全部析出,抽滤,用水洗涤 3-4 次,在滤纸上得到白色固体,干燥后即得。

4. 一种 2,5-二(4-甲基)苯基-1,3,4-噁二唑的合成方法,其特征如下:

将 1.36g 的对甲基苯甲酸加入 5mL SOCl_2 , 78°C 下加热回流 10 个小时,冷却到室温,减压蒸出多余的 SOCl_2 , 密闭在冰水中搅拌 5 分钟,缓慢滴加 2mL 80%的水合肼,滴加完毕后在室温下搅拌 10 分钟,向烧瓶中加入 20mL 水,搅拌 30 分钟,抽滤,在滤纸上得到白色固体物质;干燥后置于烧瓶中,再加入 10mL 的 POCl_3 , 100°C 下加热回流 10 个小时,冷却到室温,将其澄清溶液缓慢滴加到冰水中并搅拌,滴加完毕后,静置至固体全部析出,抽滤,用水洗涤 3-4 次,在滤纸上得到白色固体,干燥后即得。

一种对称 1,3,4-噁二唑的合成方法

技术领域：

[0001] 本发明公开一种对称 1,3,4-噁二唑的合成方法，为一种新的有机化合物合成方法，属于有机化学合成技术领域。

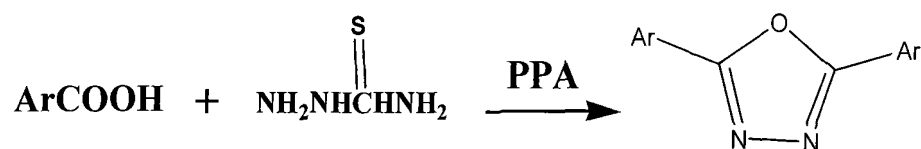
背景技术：

[0002] 自 1962 年 M. S. Gibson 发表论文详尽论述了 1,3,4-噁二唑环合的反应机制以来 (Tetrahedron, 1962, V(18) :1377-1380)，人们不断采用新方法合成 1,3,4-噁二唑衍生物，其中合成具有对称结构的 1,3,4-噁二唑衍生物的主要方法有：

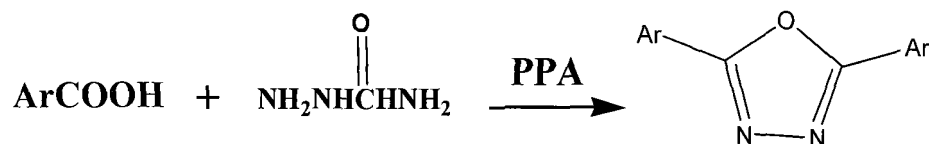
[0003] 1) 氨基硫脲与芳香羧酸——见式① (化学试剂, 1997, 19(6) :373-381.)，或者氨基脲与芳香羧酸——见式② (Synth. Commun., 2002, 32(21) :3339-3345.)，在多聚磷酸 (PPA) 的作用下进行环化反应制得对称的 1,3,4-噁二唑化合物；

[0004]

①



②

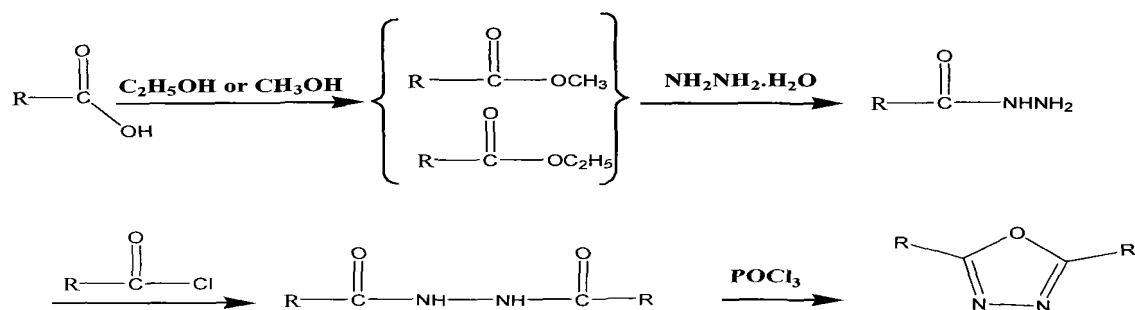


[0005] 2) 双酰肼环化反应制得对称的 1,3,4-噁二唑化合物。

[0006] 将羧酸与醇反应合成酯，酯和水合肼反应生成酰肼，酰肼和酰氯反应生成对称的双酰肼——见式①。或者酰肼与羧酸进行反应生成对称的双酰肼——见式②。双酰肼环化反应制得对称的 1,3,4-噁二唑化合物。

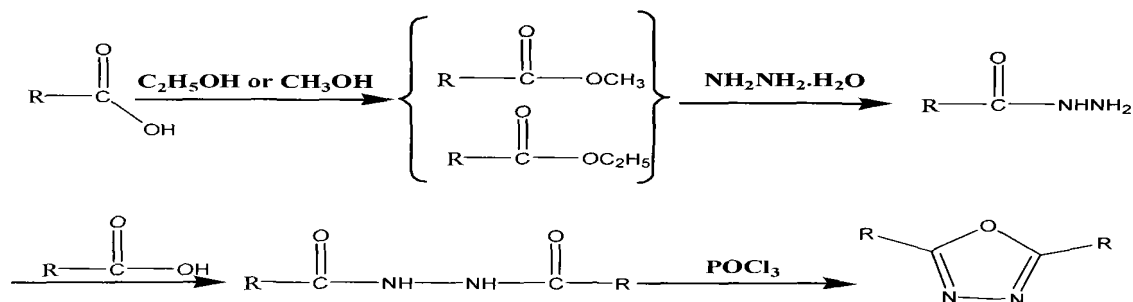
[0007]

①



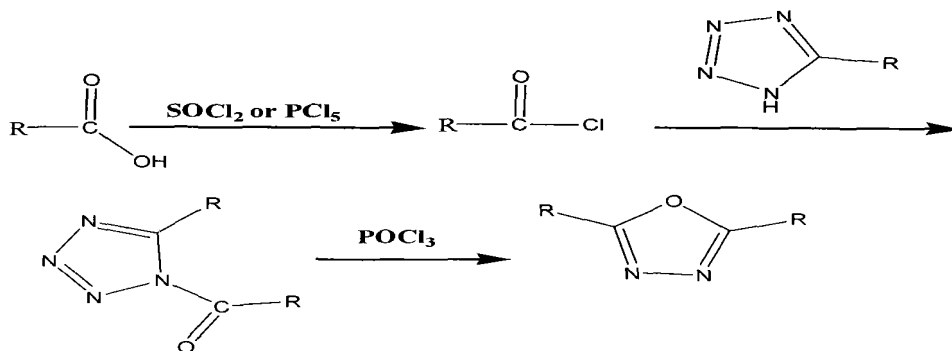
[0008]

②



[0009] 3) 四氮唑与酰化物重排反应得到 1,3,4-噁二唑化合物。(J. org. chem., 2001, 66 : 4062-4064.)

[0010]



[0011] 上述的现有合成技术中均存在着一些缺点和不足：

[0012] 方法 1) 在多聚磷酸做脱水剂反应合成 1,3,4-噁二唑时,易因控温不当造成焦化或降解等副反应。

[0013] 方法 2) 将羧酸与醇反应合成酯,酯和水合肼反应生成酰肼,酰肼和与酰氯反应生成对称双酰肼,见式①。或者,酰肼与羧酸进行反应生成对称的酰肼,见式②。最后进行环化反应得到 1,3,4-噁二唑。此方法的每一步产率都远远小于 90%,且得到的最终产物需要柱色谱提纯。

[0014] 方法 3) 将羧酸经过酰化后得到酰氯,然后与相应的四氮唑反应得到酰化产物,接着再进行环化反应得到 1,3,4-噁二唑。此方法中所需原料——四氮唑合成非常复杂,而所得到的最终产物需要经过柱色谱提纯。

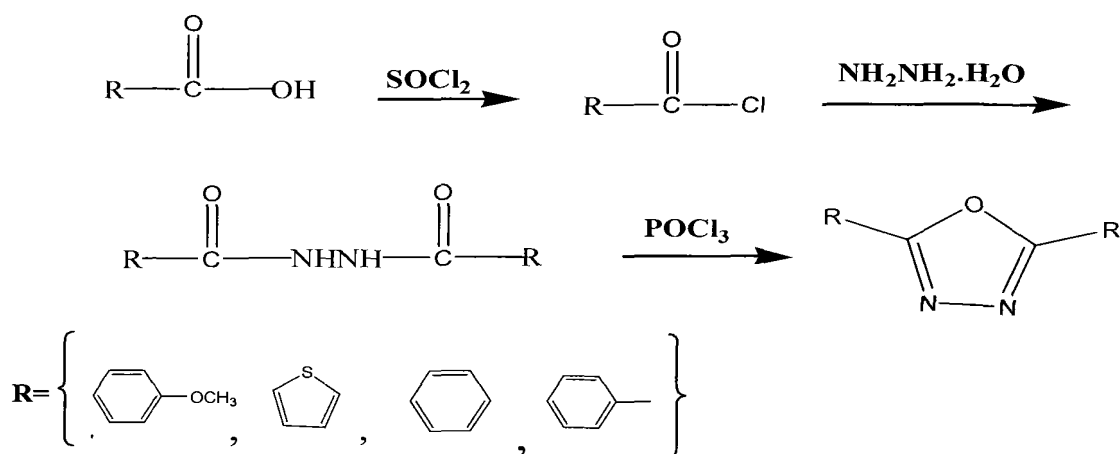
[0015] 综上所述,现有的技术:第一,用多聚磷酸做脱水剂时易发生焦化或降解等副反应。第二,路线复杂——至少需经过四步,且每一步产物的产率都远远小于 90%,才能得到目标产物,造价昂贵。第三,所得到的物质需要用大量的有机溶剂提纯,这样导致整个合成过程的费用升高,同时造成严重的环境污染。

[0016] 发明内容：

[0017] 本发明公开一种对称 1,3,4-噁二唑的合成方法,克服了现有该类化合物合成方法工艺路线复杂,合成产物产量低,环境污染严重等缺欠。

[0018] 本发明的合成路线如下：

[0019]



[0020] 具体合成方法如下：

[0021] 称取 5-10mol 的羧酸置于烧瓶中，加入 5-10mL 的 SOCl_2 在 78°C 下回流 10 个小时，冷却到室温，减压蒸出多余的 SOCl_2 ，把烧瓶密闭放在冰水中搅拌 5 分钟。然后缓慢滴加 2-5mL 80% 的水合肼，滴加至没有白色烟雾生成。滴加完毕后在室温下搅拌 10 分钟，然后向烧瓶中加入 20-30mL 水，搅拌 30 分钟，抽滤，在滤纸上得到白色固体物质。将其干燥后置于烧瓶中，然后再加入 10-15mL 的 POCl_3 ，在 100°C 下回流 10 个小时，冷却到室温，将其澄清溶液滴加到冰水中（搅拌），滴加完毕后，静置至固体全

[0022] 部析出，然后抽滤，用水洗涤 3-4 次，在滤纸上得到白色固体，干燥后即得。

[0023] 本发明合成工艺的优点如下：合成过程中的每一步提纯过程只需用水洗即可，合成路线短，不需要用柱色谱提纯，省去大量有机溶剂，且每一步所得目标产物的产率超过 90%，合成过程操作简单、合成成本经济低廉、安全环保。

附图说明

[0024] 图 1 为实施例 1 的 H-NMR 图；

[0025] 图 2 为实施例 1 的 X- 单晶衍射单胞图；

[0026] 图 3 为实施例 1 的 IR 图。

[0027] 图 4 为实施例 2 的 H-NMR 图；

[0028] 图 5 为实施例 2 的 X- 单晶衍射单胞图；

[0029] 图 6 为实施例 2 的 IR 图。

[0030] 图 7 为实施例 3 的 H-NMR 图；

[0031] 图 8 为实施例 3 的 IR 图。

[0032] 图 9 为实施例 4 的 H-NMR 图；

[0033] 图 10 为实施例 4 的 IR 图。

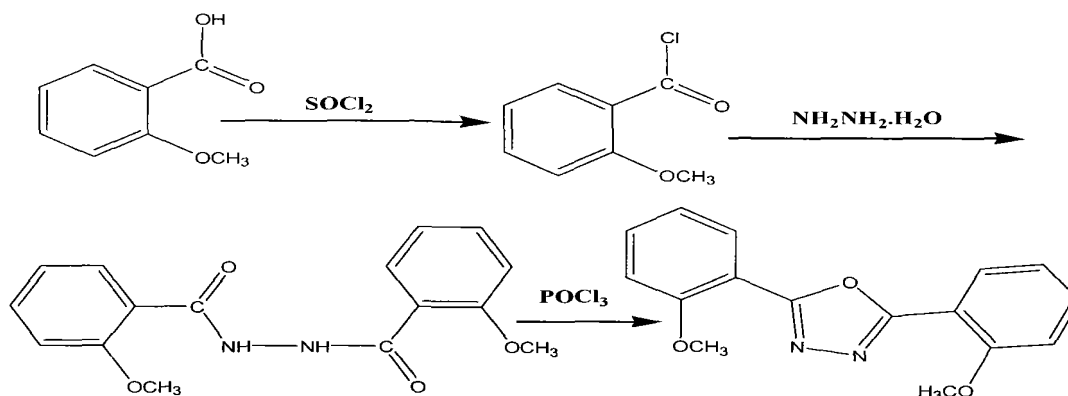
具体实施方式

[0034] 在以下实施实例中进一步描述本合成方法，所述实施实例仅用于说明目的，而不意在限制本方法的使用范围。

[0035] 实施例 1：

[0036] 2,5-二(2-甲氧基)苯基-1,3,4-噁二唑的合成。

[0037] 将 1.52g (10mmol) 邻甲氧基苯甲酸, 5mL SOCl_2 , 加入到 50mL 烧瓶中。在 78°C 下加热回流 10 个小时, 冷却到室温, 减压蒸出多余的 SOCl_2 , 把烧瓶密闭, 放在冰水中搅拌 5 分钟。敞开烧瓶, 缓慢滴加 2mL 80% 的水合肼, 滴加完毕后在室温下搅拌 10 分钟, 然后向烧瓶中加入 20mL 水, 搅拌 30 分钟, 抽滤, 在滤纸上得到白色固体物质。将其干燥后置于烧瓶中, 再加入 10mL 的 POCl_3 , 在 100°C 下加热回流 10 个小时, 冷却到室温, 将其澄清溶液缓慢滴加到冰水中 (搅拌), 滴加完毕后, 静置至固体全部析出, 抽滤, 用水洗涤 3-4 次, 在滤纸上得到白色固体, 干燥后即得纯净的 2,5-二(2-甲氧基)苯基-1,3,4-噁二唑。合成路线如下:
[0038]



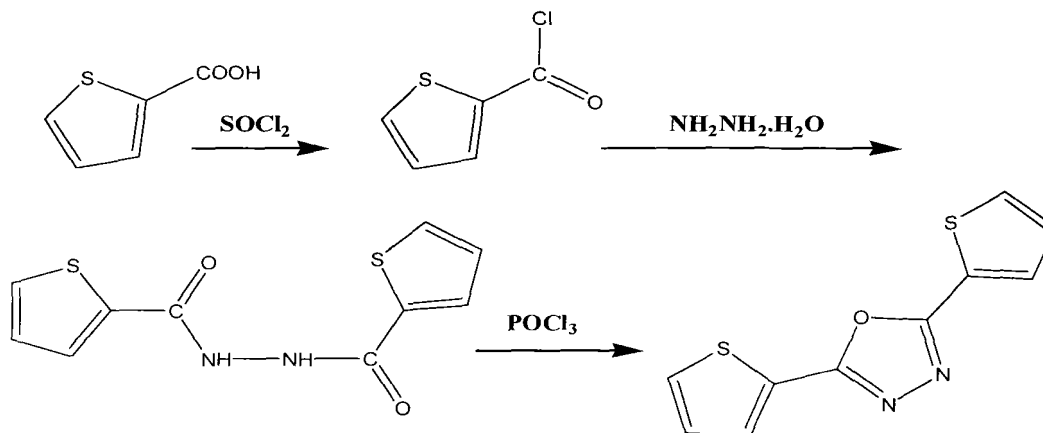
[0039] 所得物质经过核磁 ($^1\text{H-NMR}$)、X-单晶粉末衍射、红外光谱 (IR) 表征如下: $^1\text{H-NMR}$ 图见图 1; X-单晶衍射单胞图见图 2; IR 图见图 3。

[0040] 实施例 2

[0041] 2,5-二(2-噻吩基)-1,3,4-噁二唑的合成。

[0042] 将 1.28g (10mmol) 2-噻吩甲酸, 5mL SOCl_2 , 加入到 50mL 烧瓶中。在 78°C 下加热回流 10 个小时, 冷却到室温, 减压蒸出多余的 SOCl_2 , 把烧瓶密闭, 放在冰水中搅拌 5 分钟。敞开烧瓶, 缓慢滴加 2mL 80% 的水合肼, 滴加完毕后在室温下搅拌 10 分钟, 向烧瓶中加入 20mL 水, 搅拌 30 分钟, 抽滤, 在滤纸上得到白色固体物质。将其干燥后置于烧瓶中, 再加入 10mL 的 POCl_3 , 在 100°C 下加热回流 10 个小时, 冷却到室温, 将其澄清溶液缓慢滴加到冰水中 (搅拌), 滴加完毕后, 静置至固体全部析出, 抽滤, 用水洗涤 3-4 次, 在滤纸上得到白色固体, 干燥后即得纯净的 2,5-二(2-噻吩基)-1,3,4-噁二唑。合成路线如下:

[0043]



[0044] 所得物质经过核磁 (H-NMR)、X- 单晶粉末衍射、红外光谱 (IR) 表征如下：

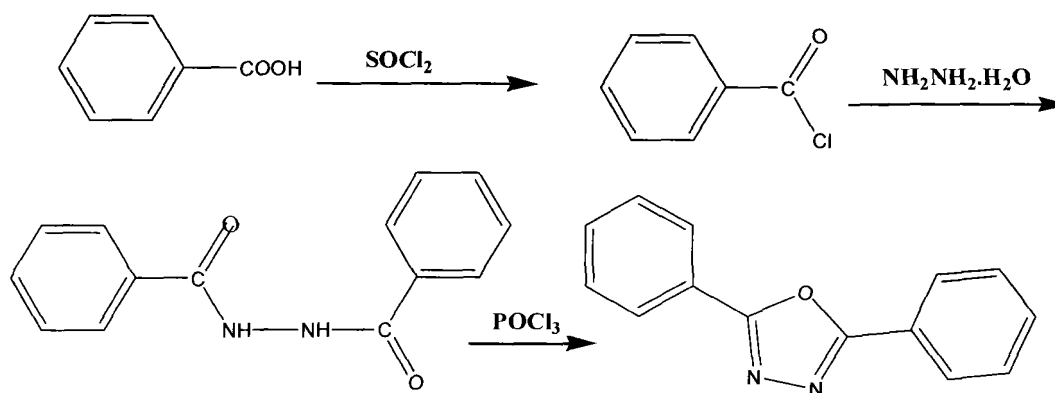
[0045] H-NMR 图见图 4。X- 单晶衍射单胞图见图 5。IR 图见图 6。

[0046] 实施例 3

[0047] 2,5- 二苯基 -1,3,4- 噁二唑的合成。

[0048] 将 1.22g (10mmol) 苯甲酸, 5mL SOCl_2 , 加入到 50mL 烧瓶中。在 78℃ 下加热回流 10 个小时, 冷却到室温, 减压蒸出多余的 SOCl_2 , 把烧瓶密闭, 在冰水中搅拌 5 分钟。敞开烧瓶, 缓慢滴加 2mL 80% 的水合肼, 滴加完毕后在室温下搅拌 10 分钟, 向烧瓶中加入 20mL 水, 搅拌 30 分钟, 抽滤, 在滤纸上得到白色固体物质。将其干燥后置于烧瓶中, 再加入 10mL 的 POCl_3 , 在 100℃ 下加热回流 10 个小时, 冷却到室温, 将其澄清溶液缓慢滴加到冰水中 (搅拌), 滴加完毕后, 静置至固体全部析出, 抽滤, 用水洗涤 3-4 次, 在滤纸上得到白色固体, 干燥后即得纯净的 2,5- 二苯基 -1,3,4- 噁二唑。合成路线如下：

[0049]



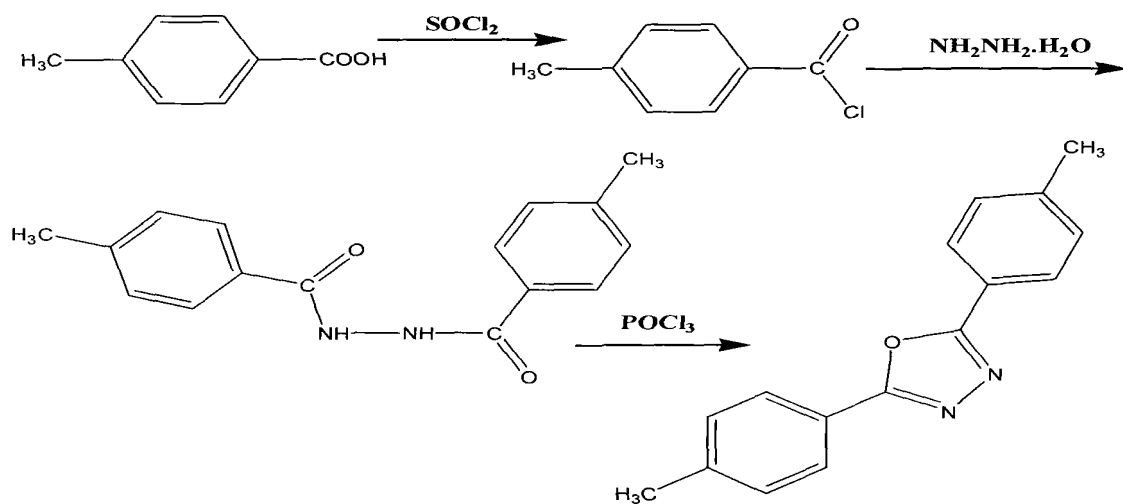
[0050] 所得物质经过核磁 (H-NMR)、红外光谱 (IR) 表征如下：H-NMR 图见图 7, IR 图见图 8。

[0051] 实施例 4

[0052] 2,5- 二 (4- 甲基) 苯基 -1,3,4- 噁二唑的合成。

[0053] 将 1.36g (10mmol) 对甲基苯甲酸, 5mL SOCl_2 , 加入到 50mL 烧瓶中。在 78℃ 下加热回流 10 个小时, 冷却到室温, 减压蒸出多余的 SOCl_2 , 把烧瓶密闭, 在冰水中搅拌 5 分钟。敞开烧瓶, 缓慢滴加 2mL 80% 的水合肼, 滴加完毕后在室温下搅拌 10 分钟, 向烧瓶中加入 20mL 水, 搅拌 30 分钟, 抽滤, 在滤纸上得到白色固体物质。将其干燥后置于烧瓶中, 再加入 10mL 的 POCl_3 , 在 100℃ 下加热回流 10 个小时, 冷却到室温, 将其澄清溶液缓慢滴加到冰水中 (搅拌), 滴加完毕后, 静置至固体全部析出, 抽滤, 用水洗涤 3-4 次, 在滤纸上得到白色固体, 干燥后即得纯净的 2,5- 二 (4- 甲基) 苯基 -1,3,4- 噁二唑。合成路线如下：

[0054]



[0055] 所得物质经过核磁 (H-NMR)、红外光谱 (IR) 表征如下: H-NMR 图见图 9, IR 图见图 10。

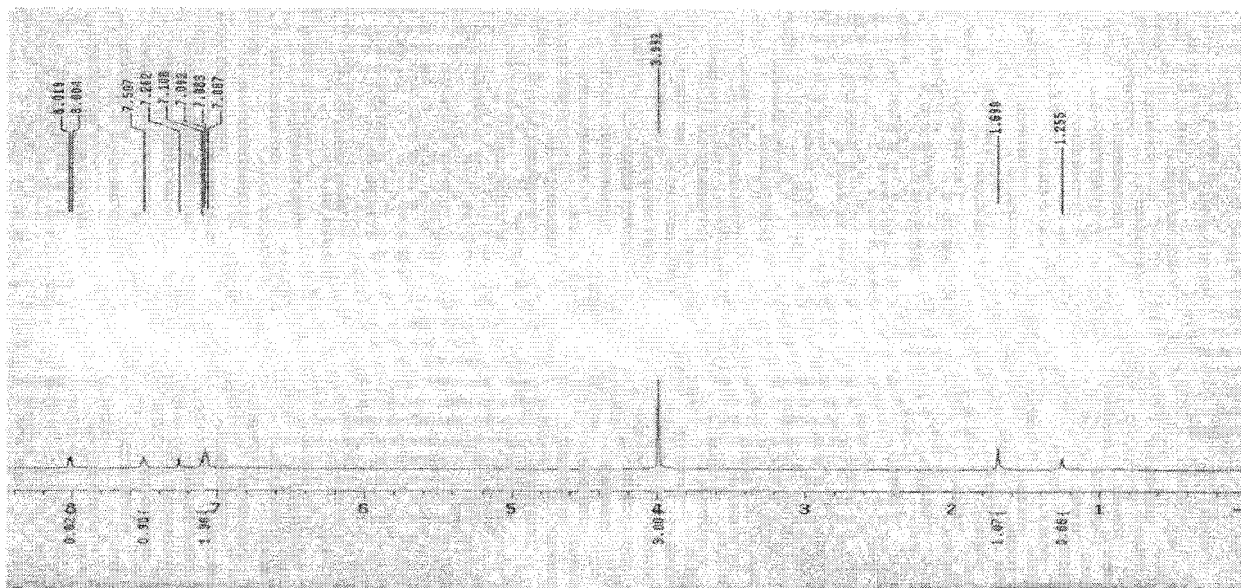


图 1

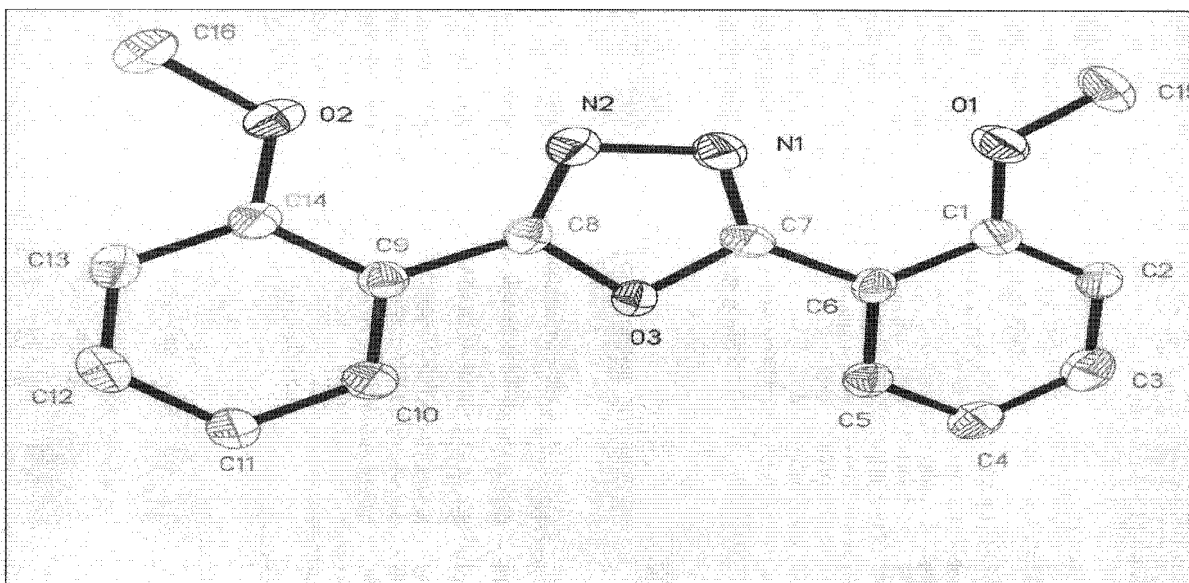


图 2

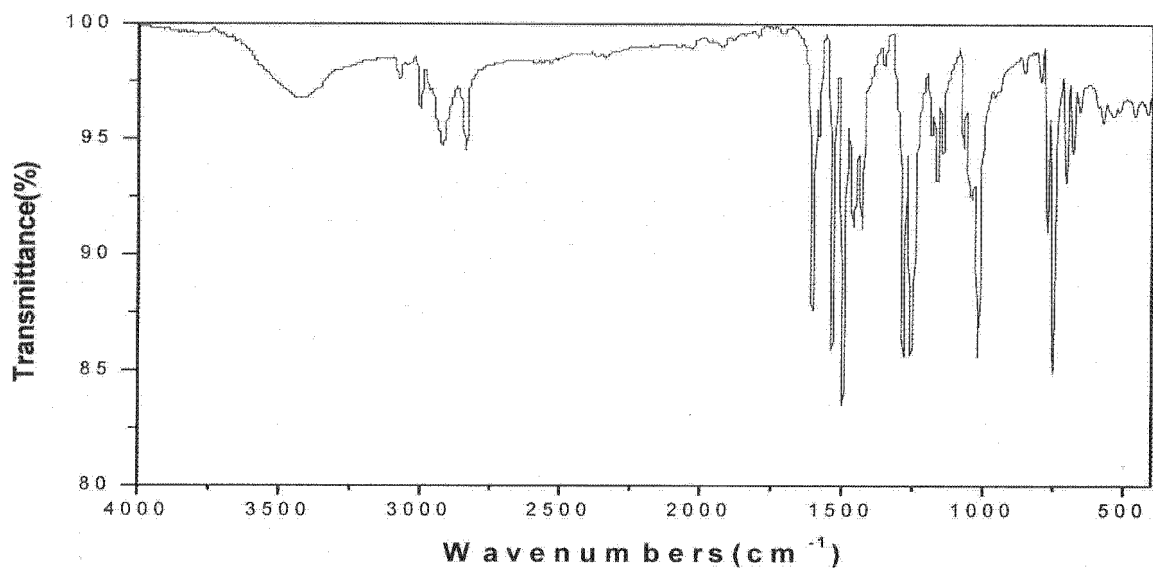


图 3

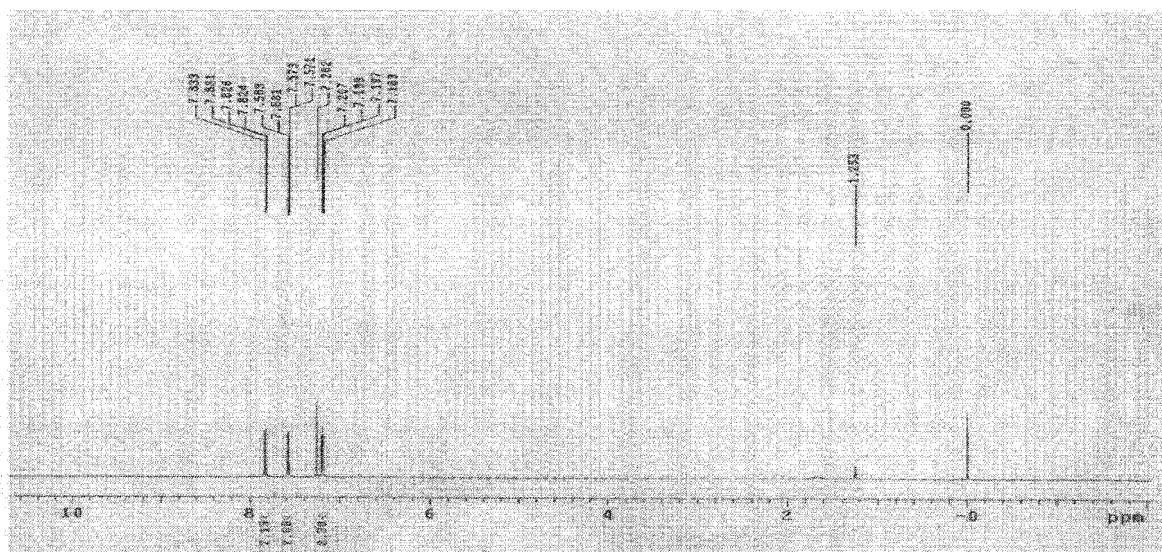


图 4

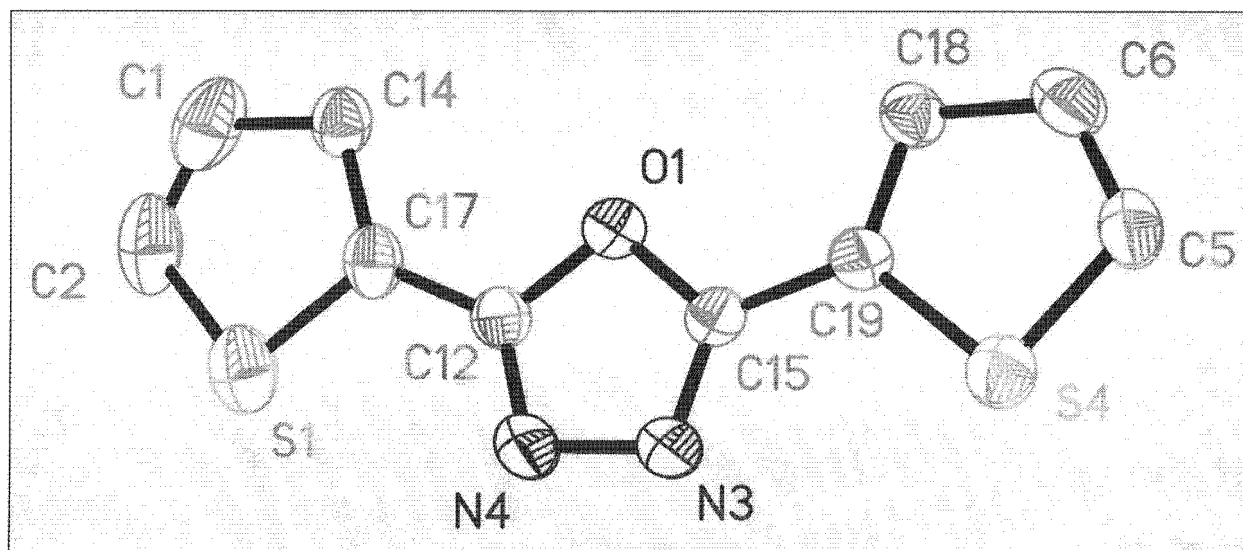


图 5

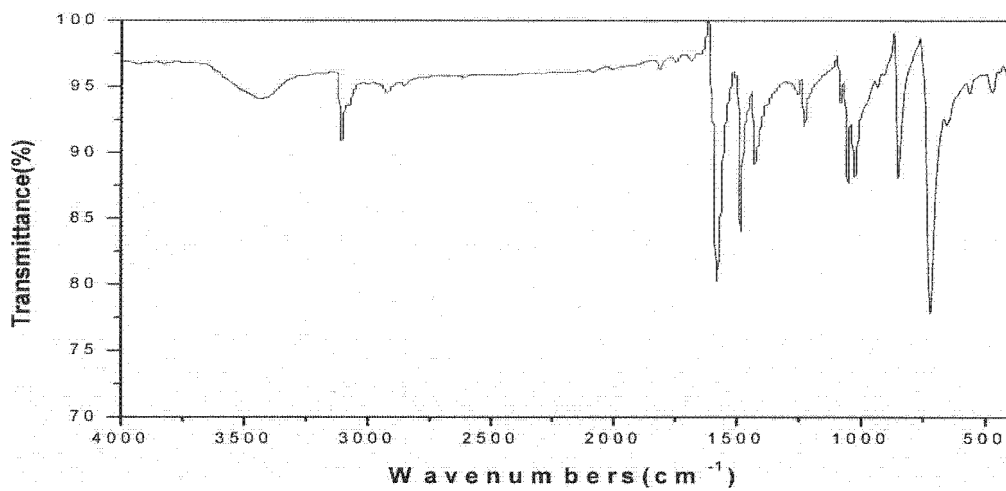


图 6



图 7

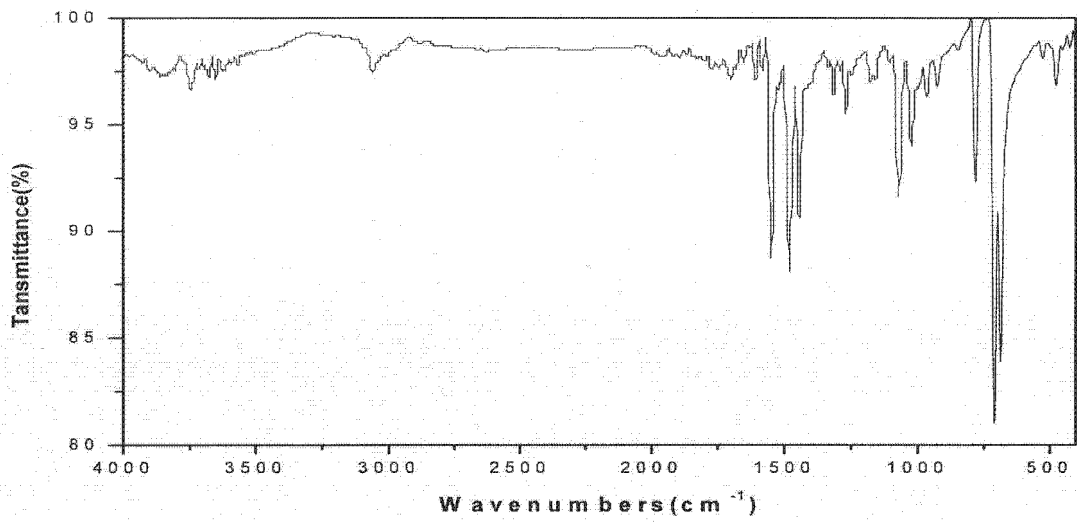


图 8

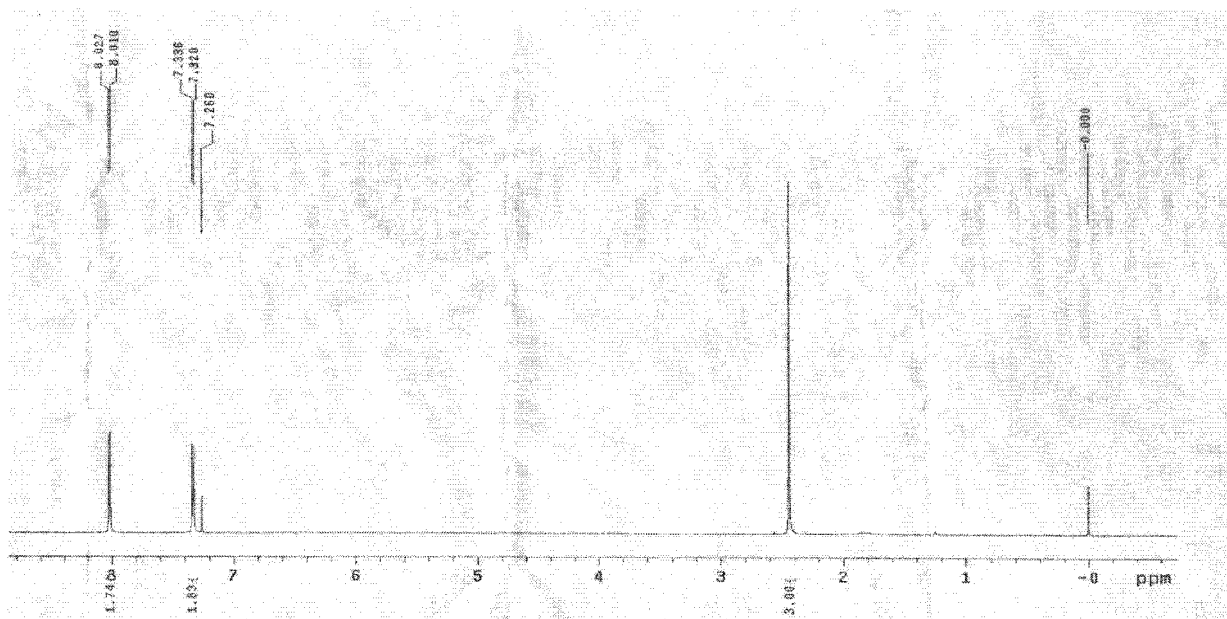


图 9

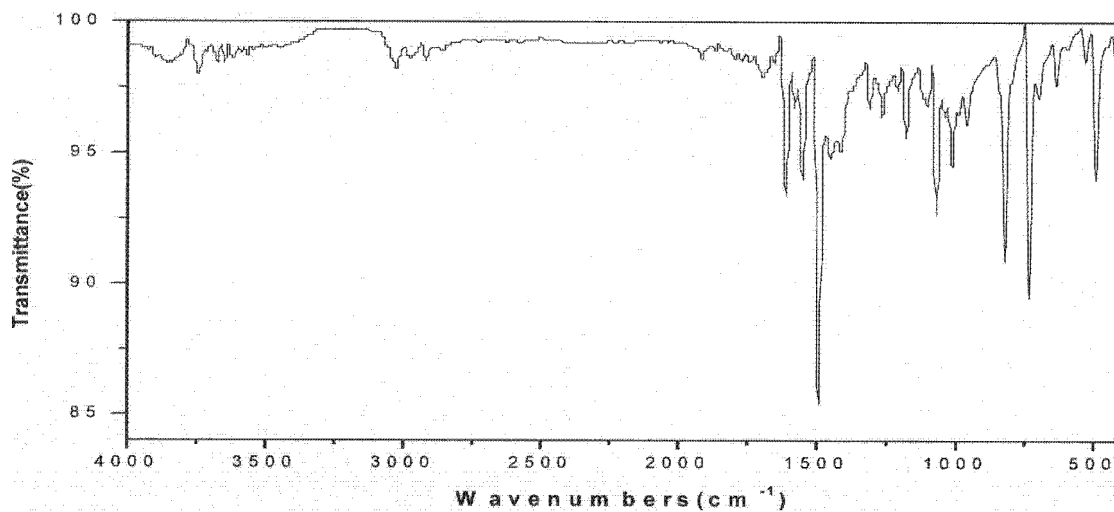


图 10