

联苯衍生物的磺化反应*

邹友思 林 静

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

摘要 研究了一系列联苯衍生物和 SO_3 在二氯甲烷中进行的磺化反应。联苯的磺化产物为 4-磺酸取代物, 进一步反应得到 4,4-、2,4,4- 及少量的 2,4,2,4- 多取代物。甲氧基取代的联苯体现了较高的反应活性, 3,3-二甲氧基联苯的彻底磺化得到五磺酸取代产物, 2-甲氧基联苯的单磺化主要发生在 5 位上, 4-甲氧基联苯的单磺化先在 3 位上进行。

关键词 芳香磺化 三氧化硫 联苯衍生物

前文报道了卤代苯和卤代萘^[1], 吸电子基团取代苯^[2]和萘衍生物^[3], 苯基和萘基取代的萘衍生物^[4]的磺化反应。作为芳香化合物磺化研究的继续, 本文报道了联苯及其衍生物用液态三氧化硫 (SO_3) 在室温下进行的磺化反应研究结果。联苯衍生物用浓硫酸进行的磺化已有报道^[5], 但存在不易分离反应产物、难以得到多磺化产物的缺点。采用高效磺化剂液态三氧化硫, 可在较短时间内得到彻底磺化产物, 极有利于反应产物的分离及组分的分析, 是近年来芳香磺化反应研究的重点。

实验部分

1. 原料及仪器 联苯及其衍生物, 三氧化硫均为 Aldrich 产品, 纯度 99%。溶剂 CH_2Cl_2 经 P_2O_5 回流 4h 后蒸出。核磁共振仪为 Bruker ARX-400 和 WM-250。冷冻干燥仪为 Modulyo-4K 型。

2. 磺化过程及分析 5mL 二口瓶通 Ar 气 5min 后, 加入溶于 0.5mL CH_2Cl_2 中的 0.2mmol 联苯衍生物, 电磁搅拌, 加入设计量的 SO_3 , 室温 (22) 下反应至设定时间。加入 0.5mL H_2O 中止反应, 用 10% KOH 水溶液中和至 $\text{pH} = 7 \sim 8$ 。除去 CH_2Cl_2 , 冷冻干燥, 产物溶于 D_2O 中, 测定 ^1H NMR。磺化产物的结构及组成由不同化合物的特征吸收的 ^1H NMR 分析^[6] 得出。以化学位移值、偶合常数及偶合特征, 各峰的积分高度比等为依据, 大量采用双共振去偶合实验技术。

结果与讨论

联苯及其衍生物和三氧化硫的磺化反应结果见表 1。

1. 联苯的磺化反应

联苯在 4mol 以下的 SO_3 作用下, 得到 4 位单磺化产物(4-S) 和 4,4 位双磺化产物(4,4-S₂)。随着 SO_3 浓度的增大, 双磺化产物含量增大。在 7mol SO_3 的作用下, 4-S 全部转化成 4,4-S₂, 并进一步磺化生成 2,4,4-S₃。和 12mol 的 SO_3 反应, 还得到少量的双环双磺化产物 2,4,2,4-S₄。从双磺化开始, 苯磺酸基取代的苯主要在对位(即 4 位) 上发生取代反应, 只有在高浓度的 SO_3 作用下, 才发生小部分的邻位取代。难以在 2 和 2 位上取代的主要原因是空间位阻。用分子模型进行的研

1995 年 7 月 6 日收到。

究表明,在2位上取代磺酸基后,两个苯环间的二面角为约60°;不利于 σ 络合物的稳定化。

Table 1 Sulfonation of biphenyl derivatives with SO_3 in dichloromethane at 22

Substituent s	SO_3 (mol, ± 0.1)	Reaction time (min)	Sulfo product mixture composition ^a (%, ± 3)
—	1.0	30	4-S(38), 4,4-S ₂ (62)
	2.0	30	4-S(32), 4,4-S ₂ (68)
	4.0	30	4-S(9), 4,4-S ₂ (91)
	7.0	1260	4,4-S ₂ (90), 2,4,4-S ₃ (10)
	12.0	1080	4,4-S ₂ (77), 2,4,4-S ₃ (21), 2,4,2,4-S ₄ (2)
2-OMe	1.0	30	5-S(42), 5,4-S ₂ (58)
	2.0	30	5-S(18), 5,4-S ₂ (76), 3,5,4-S ₃ (6)
	4.0	30	5,4-S ₂ (91), 3,5,4-S ₃ (9)
	8.0	30	5,4-S ₂ (78), 3,5,4-S ₃ (22)
4-OMe	1.0	30	3-S(23), 3,4-S ₂ (74), 3,5,4-S ₃ (3)
	2.0	30	3-S(17), 3,4-S ₂ (80), 3,5,4-S ₃ (3)
	4.0	30	3-S(6), 3,4-S ₂ (84), 3,5,4-S ₃ (10)
	6.0	1035	3,4-S ₂ (60), 3,5,4-S ₃ (27), 3,5,2,4-S ₄ (13)
	10.0	1080	3,5,4-S ₃ (77), 3,5,2,4-S ₄ (21), 3,5,2,4,6-S ₅ (2)
3,3-(OMe) ₂	1.0	60	4-S(31), 4,4-S ₂ (39), 4,6,4-S ₃ (16), 4,6,4,6-S ₄ (3) 2,4,6,4,6-S ₅ (11)
	2.0	60	4-S(13), 4,4-S ₂ (45), 4,6,4-S ₃ (17), 4,6,4,6-S ₄ (4) 2,4,6,4,6-S ₅ (21)
	4.0	60	4,4-S ₂ (6), 4,6,4-S ₃ (16), 4,6,4,6-S ₄ (20), 2,4,6,4,6-S ₅ (58)
	6.0	1010	4,6,4-S ₃ (8), 4,6,4,6-S ₄ (17), 2,4,6,4,6-S ₅ (75)
	12.0	1080	4,6,4-S ₃ (6), 4,6,4,6-S ₄ (19), 2,4,6,4,6-S ₅ (75)
4,4-(OMe) ₂	1.0	30	3-S(20), 3,3-S ₂ (80)
	2.0	30	3-S(7), 3,3-S ₂ (93)
	4.0	30	3,3-S ₂ (95), 3,5,3-S ₃ (5)
	7.0	195	3,3-S ₂ (67), 3,5,3-S ₃ (17), 3,5,3,5-S ₄ (16)
4,4-(OSO ₂ Me) ₂	1.0	120	3-S(66), 3,3-S ₂ (29), 3,5,3-S ₃ (5)
	2.0	120	3-S(62), 3,3-S ₂ (33), 3,5,3-S ₃ (5)
	4.0	120	3-S(39), 3,3-S ₂ (39), 3,5,3-S ₃ (15), 3,5,3,5-S ₄ (7)
	8.0	120	3,3-S ₂ (27), 3,5,3-S ₃ (63), 3,5,3,5-S ₄ (10)
	12.0	1220	3,3-S ₂ (14), 3,5,3-S ₃ (41), 3,5,3,5-S ₄ (45)

^a: S stands for $\text{SO}_3^- \text{K}^+$.

2. 不对称联苯衍生物的磺化

2-甲氧基联苯的单磺化主要发生在甲氧基的对位上,产生5-S,说明2位甲氧基的定位效应大于1位苯基。进一步磺化发生在另一个苯环的4位上,形成5,4-S₂,而不是在甲氧基的邻位(3位)上发生取代,证明磺酸基对苯环的钝化作用大于甲氧基的活化作用。只要2mol的 SO_3 作用30min,即可得到6%的三磺化产物3,5,4-S₃,和联苯相比,甲氧基联苯显然有较高的反应活性。 SO_3 的摩尔数从4增加到8,仍然没有得到四磺化产物3,5,2,4-S₄,由于2位甲氧基的空间障碍,第四个磺酸基在2位上的取代十分困难。

4-甲氧基联苯的磺化首先得到3-S,第二个磺酸基进入另一个环的4位,经过3,5,4-S₃,最后可得到部分3,5,2,4-S₄以及少量的五磺化产物3,5,2,4,6-S₅。在10mol的 SO_3 较长时间作用下,三磺化产物可达77%。三磺化产物3,5,4-S₃的¹H-NMR谱图较简单,有一个单峰位于 δ 8.

26ppm, 属于 2 和 6 位的两个质子; 两个双峰分别位于 7.87 和 7.78ppm, 偶合常数 $J = 8.345$, 分别属于 3, 5 和 2, 6 的四个质子, 这三个峰的积分高度比为 1 : 1 : 1。磺化产物的 $^1\text{H NMR}$ 化学位移见表 2。

Table 2 $^1\text{H NMR}$ data of the biphenyl derivatives and their sulfo products

Biphenyl substituents ^a	Solvent	δ (ppm, ± 0.03) ^b
—	CDCl_3	7.62(2-H), 7.47(3-H), 7.38(4-H)
4-S	D_2O	7.72(7.72) (2-H), 7.84(7.82) (3-H), 7.67(7.61) (2 -H), 7.48(7.43) (3 -H) 7.48(7.39) (4 -H)
4, 4 -S ₂	D_2O	7.77(7.63) (2-H), 7.87(7.75) (3-H)
2, 4, 4 -S ₃	D_2O	8.27(8.12) (3-H), 8.14(8.12) (5-H), 8.02(7.70) (6-H), 7.81(7.65) (2 -H) 7.95(7.73) (3 -H)
2-OMe	CDCl_3	6.99(3-H), 7.33(4-H), 7.03(5-H), 7.33(6-H), 7.53(2 -H) 7.41(3 -H), 7.33(4 -H)
5-S	D_2O	7.08(7.02) (3-H), 7.67(7.73) (4-H), 7.72(7.71) (6-H) 7.38(7.29) (3 -H), 7.38(7.30) (4 -H)
5, 4 -S ₂	D_2O	7.17(6.95) (3-H), 7.79(7.67) (4-H), 7.74(7.75) (6-H) 7.58(7.50) (2 -H), 7.83(7.61) (3 -H)
3, 5, 4 -S ₃	D_2O	8.25(8.12) (4 -H), 8.00(8.04) (6-H), 7.54(7.42) (2 -H)
4-OMe	CDCl_3	7.52(2-H), 6.97(3-H), 7.54(2 -H), 7.42(3 -H), 7.29(4 -H)
3-S	D_2O	8.03(7.90) (2-H), 7.62(7.47) (6-H), 7.50(7.49) (2 -H)
3, 4 -S ₂	D_2O	8.06(7.86) (2-H), 7.26(6.93) (5-H), 7.85(7.43) (6-H), 7.76(7.51) (2 -H), 7.85(7.62) (3 -H)
3, 5, 4 -S ₃	D_2O	8.16(7.78) (2-H), 7.78(7.43) (2 -H), 7.87(7.47) (3 -H)
3, 5, 2, 4 -S ₄	D_2O	7.95(7.80) (2-H), 7.57(7.50) (6 -H)
3, 5, 2, 4, 6 -S ₅	D_2O	8.35(7.82) (2-H), 8.49(8.21) (2 -H)
3, 3 -(OMe) ₂	CDCl_3	7.11(2-H), 6.89(4-H), 7.34(5-H), 7.17(6-H)
4-S	D_2O	7.43(7.69) (5-H), 7.24(7.22) (6-H), 6.25(6.91) (4 -H), 6.72(7.30) (5 -H)
4, 4 -S ₂	D_2O	7.25(7.12) (2-H), 7.77(7.62) (5-H)
4, 6, 4 -S ₃	D_2O	7.93(7.99) (5-H)
4, 6, 4, 6 -S ₄	D_2O	7.27(7.21) (2-H), 8.26(7.97) (5-H)
2, 4, 6, 4, 6 -S ₅	D_2O	8.36(8.34) (5-H), 7.18(7.23) (5 -H)
4, 4 -(OMe) ₂	CDCl_3	7.47(2-H), 6.95(3-H)
3-S	D_2O	7.96(7.85) (2-H), 7.01(6.98) (5-H), 7.53(7.42) (6-H)
3, 3 -S ₂	D_2O	8.01(7.77) (2-H), 7.21(6.83) (5-H), 7.76(7.34) (6-H)
3, 5, 3 -S ₃	D_2O	8.25(7.69) (2-H), 8.07(7.69) (2 -H), 7.27(6.83) (5 -H), 7.82(7.26) (6 -H)
3, 5, 3, 5 -S ₄	D_2O	8.29(7.61) (2-H)
4, 4 -(OSO ₂ Me) ₂	CDCl_3	7.57(2-H), 7.36(3-H)
3-S	D_2O	7.48(7.95) (2-H), 6.70(7.39) (5-H)
3, 3 -S ₂	D_2O	7.80(7.87) (2-H), 6.70(7.39) (5-H), 7.48(7.44) (6-H)
3, 5, 3 -S ₃	D_2O	7.93(7.79) (2-H), 7.02(7.24) (6 -H)
3, 5, 3, 5 -S ₄	D_2O	7.99(7.71) (2-H)

^a: S Stands for $\text{SO}_3^- \text{K}^+$.

^b: The data between brackets are calculated values using the substituent shift data collected in Table3.

3. 对称的联苯衍生物的磺化反应

对称的 3, 3 -和 4, 4 -二甲氧基及 4, 4 -二甲磺酰氧基联苯的磺化反应和取代基的位次及类型有较大的关系。3, 3 -二甲氧基联苯显示了很高的反应活性, 在 1mol SO_3 作用下即可得到含量达

30%的三、四、五磺化产物。由于磺化反应在加入 SO_3 后立即成为非均相反应,所以在生成多磺化产物的同时,亦留下部分未反应的原料。3,3-二甲氧基联苯先在甲氧基的邻位(4位)上发生取代,进一步磺化发生在 C(6) 和 C(6') 上,在 C(2) 和 C(2') 上的取代为 3 和 3' 位的甲氧基及相邻的苯基所阻碍。随着 SO_3 浓度的增大,五磺化产物 2,4,6,4',6'- S_5 的比例不断提高,在 6mol 时达到 75%。生成四和五磺化产物的证据如下:4,6,4',6'- S_4 只有两个单峰,位于 7.27ppm 的 2 位 H 和位于 8.26ppm 的 5 位 H。五磺化产物的 5 位 H 明显向低场移动,具有最高的化学位移值 8.36ppm。随着 SO_3 浓度的增大,位于 8.36ppm 处的单峰不断增大,从 4mol 时开始成为主要吸收峰,从联苯衍生物得到五磺酸取代物迄今未见文献报道。

Table 3 ^1H -substituent chemical-shift of the $\text{SO}_3^- \text{K}^+$ group^a

Biphenyl substituent	δ (ppm, ± 0.02)							
	2	3	4	5	6	2	3	4
2- $\text{SO}_3^- \text{K}^+$		0.37	0.31	0.37	0.07	0.02	-0.02	0.07
3- $\text{SO}_3^- \text{K}^+$	0.35		0.37	0	-0.08	-0.08	-0.15	-0.06
4- $\text{SO}_3^- \text{K}^+$	0.02	0.32		0.32	0.02	-0.04	-0.07	0.02

a: Calculated from the chemical shifts of the substituted biphenyl in CDCl_3 as solvent and of the 2-, 3- and 4- $\text{SO}_3^- \text{K}^+$ mono-substituted biphenyl in D_2O . The chemical shifts for biphenyl in D_2O were calculated from the observed data of biphenyl in CDCl_3 and of benzene in both CDCl_3 and D_2O .

4,4-二甲氧基联苯的磺化均发生在甲氧基的邻位上,在 4mol 的 SO_3 作用下,单磺化产物全部消失,二磺化产物高达 95%。在 7mol 的 SO_3 作用下,可得到对称的四取代产物 3,5,3',5'- S_4 ,在 ^1H NMR 谱图上只有一个位于 8.29ppm 处的单峰,代表 2,6,2',6' 位的四个质子。4,4-二甲磺酰氧基联苯的磺化活性略低,用 8mol SO_3 作用 2h,单磺化产物 3-S 才全部转化为多磺化产物。原因是甲磺酰氧基是较弱的邻对位定位基,对苯环的活化作用远不及甲氧基。

参考文献

- [1] 林静, 邹友思: 有机化学, 1994, 14, 629.
- [2] 邹友思, 林静: 高等学校化学学报, 1995, 16(6), 917.
- [3] 邹友思, 林静: 高等学校化学学报, 1995, 16(11), 1727.
- [4] Cerfontain, H.; Zou, Y. S.; Bakker, B. H.: Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1994, 113, 517.
- [5] Kortekaas, T. A.; Cerfontain, H.: J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1979, 2, 224.
- [6] Cerfontain, H.; Koeberg-Felder, A.: Anal. Chem., 1974, 46, 72.

Sulfonation of Biphenyl Derivatives

Zou, You-Si Lin, Jing

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract The sulfonation of a number of biphenyl derivatives, viz. biphenyl, 2-OMe, 4-OMe, 3,3-(OMe)₂, 4,4-(OMe)₂, 4,4-(OSO₂Me)₂ with SO_3 was studied. Sulfonation of biphenyl leads to the subsequent formation of the 4-sulfonic acid (4-S), 4,4-S₂, 2,4,4-S₃ and traces of 2,4,2',4'-S₄. The sulfonation of the oxy substituted biphenyls also occurs successively in the one phenyl and then in the other. Further sulfonation of 3,3-dimethoxy biphenyl yields 2,4,6,4',6'-S₅. In case of the asymmetrical 2- and 4-methoxybiphenyl the substitution starts in the anisyl moiety.

Keywords Aromatic sulfonation, Sulfur trioxide, Biphenyl derivatives.