

4,4'-二巯基二苯硫醚的合成

刘安昌,李高峰,夏强,张良

(武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:以二苯硫醚为起始原料,经磺化、氯化 and 还原三步反应制得目的产物4,4'-二巯基二苯硫醚.分别考察了各步反应的影响因素,确定反应的最佳工艺条件为 $n(\text{二苯硫醚}):n(\text{氯磺酸}):n(\text{三氯氧磷})$ 的摩尔配比为1:2.3:2.2,反应温度为100~110℃,反应时间为5 h.得产品4,4'-二氯磺酰二苯硫醚(2). $n(\text{锌粉}):n(2)$ 摩尔配比为9:1,反应温度为70~80℃,反应时间为3 h,产物总收率60.1%.产物结构经IR与 ^1H NMR证实.

关键词:4,4'-二巯基二苯硫醚;磺化;还原;合成

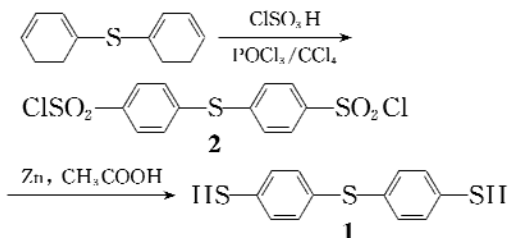
中图分类号:O622

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.03.006

0 引言

4,4'-二巯基二苯硫醚是应用广泛的医药、农药和染料等精细化学品的中间体,特别是在合成高折光率树脂合成方面如与甲基丙烯酸酯反应可制备4,4'-二巯基二苯硫醚双甲基丙烯酸酯;与环氧氯丙烷反应可制备4,4'-二巯基二苯硫醚双环氧丙烷醚等树脂单体^[1].文献报道采用二苯硫醚为起始原料,发烟硫酸或氯磺酸作磺化剂,反应经氯磺化^[2],氯化亚锡或锌粉-锌汞齐还原^[3-6]制得,在氯磺化过程中,反应物容易结块,不能搅拌,使工业化生产困难.采用氯化亚锡还原成本较高,锌汞齐对环境污染大.笔者对反应路线进行了改进,以二苯硫醚为起始原料,氯磺酸和三氯氧磷复合作为磺化试剂,加入少量的四氯化碳作为溶剂,经磺化、锌粉还原两大主反应而得到目标产物,并且对工艺条件进行了优化,简化了操作,使之更适合于工业化生产.总收率提高到60.1%.其合成路线如下:



1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Nicolet5700 红外光谱仪,美国热电公司生产;

核磁共振波谱仪 Avance 400,瑞士 Bruker 公司生产;WRS 1 型数字熔点仪,上海物理光学仪器厂生产;二苯硫醚,工业品,浙江寿尔福化学有限公司生产;氯磺酸,化学纯,上海金山亨新化工试剂厂生产;三氯氧磷,分析纯,上海金山亨新化工试剂厂生产;锌粉,工业品,江苏科锌化工有限公司;乙酸,化学纯,天津博迪化工有限公司生产.

1.2 4,4'-二磺酰氯二苯硫醚的合成

在装有温度计,电动搅拌器和回流冷凝管的 2 L 四口反应瓶中,加入 279 g (1.5 mol) 二苯硫醚和 50 mL 四氯化碳,升温至 100~110℃,在搅拌的条件下,滴加 358 g (2.075 mol) 的氯磺酸,滴加完毕后,保温 3 h.然后降温至 60~70℃,滴加 318.5 g (2.075 mol) 的三氯氧磷进行氯化.滴完后,继续保温反应 2 h.冷却,将反应液倒入冰水中,有大量固体析出.过滤干燥,用冰醋酸重结晶,得 457 g 白色 4,4'-二磺酰氯二苯硫醚固体,收率 79.6%.熔点:156~158℃.(文献值^[4]熔点 149~151℃,收率 41%).

1.3 4,4'-二巯基二苯硫醚的合成

在装有温度计,电动搅拌器和回流冷凝管的 2 L 四口反应瓶中,加入 100 g (0.26 mol) 4,4'-二磺酰氯二苯硫醚和 500 mL 冰醋酸,加热至 70~80℃,分批加入 170 g (2.6 mol) 工业锌粉,注意反应剧烈.加完后,继续反应 3~5 h.冷却,过滤干燥,得淡黄色固体粉末.用环己烷萃取,得淡黄色粉末固体 4,4'-二巯基二苯硫醚 48.9 g.收率 75.5%,熔点:110~112℃.(文献值^[5]熔点:104~105℃,收率 89%)

2 结果与讨论

2.1 4,4'-二巯基二苯硫醚的红外和核磁共振谱图

4,4'-二巯基二苯硫醚的红外光谱图如图 1. 图中 $3\,064\text{ cm}^{-1}$ (C—H) 为苯环的碳氢振动吸收峰, $2\,553\text{ cm}^{-1}$ (SH) 为巯基的吸收峰; $1\,570\text{ cm}^{-1}$, $1\,482\text{ cm}^{-1}$ (C=C) 为苯环的骨架吸收峰; 815 cm^{-1} 苯环的 1,4 位取代吸收峰. 以氘代丙酮为溶剂, 4,4'-二巯基二苯硫醚的核磁共振谱图如图 2 所示. $^1\text{H NMR}$ (DMSO) δ : 6.86-6.89 (d, $J=8.1\text{ Hz}$, 4H), 7.25-7.28 (d, $J=8.1\text{ Hz}$, 4H), 3.44 (s, 1H). 图中 2.18 (1, s) 溶剂氘代丙酮的吸收峰由红外和核磁谱图可以证明所合成的目标产物是正确的.

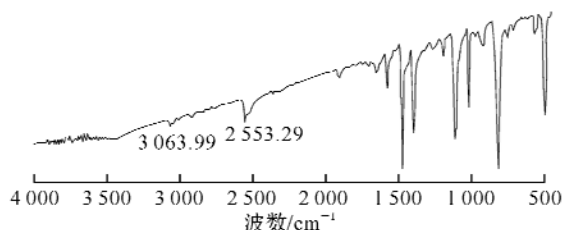


图 1 4,4'-二巯基二苯硫醚的红外光谱图

Fig. 1 IR Spectra of 4,4'-Thiobis(benzenethiol)

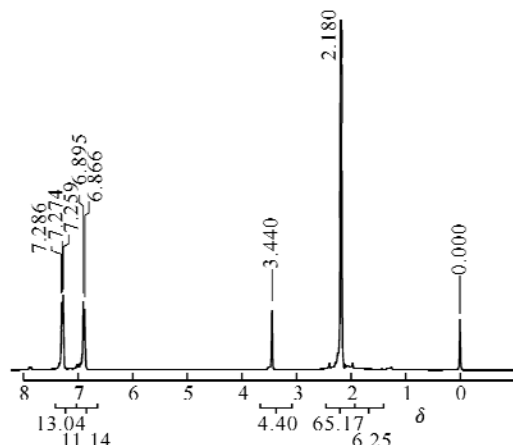


图 2 4,4'-二巯基二苯硫醚的核磁共振谱图

Fig. 2 $^1\text{H NMR}$ Spectra of 4,4'-Thiobis(benzenethiol)

2.2 4,4'-二磺酰氯二苯硫醚(2)的合成

2.2.1 主反应物配比(摩尔比)对收率的影响

为了使反应体系容易搅拌,引入四氯化碳作溶剂,使物料流动性好,有利于反应的进行. 在氯磺酸参与的磺化反应中,传统的工艺中氯磺酸既作反应物又作溶剂,氯磺酸物质的量过量 7~8 倍,同时也使副反应增多,增加了后处理中废酸液的形成量. 三氯氧磷也是一种很好的氯化试剂,所以本工艺采用氯磺酸和三氯氧磷复合作为磺化试剂,大大减少了氯磺酸的用量. 实验选用反应时间

5 h,反应温度 $110\text{ }^\circ\text{C}$,考察了主反应物的摩尔比对产物收率的影响,如表 1 所示.

由表 1 可知,随着氯磺酸量的增加,产物的收率也得到增加. 当达到一定的摩尔比后,产物的收率提高不大. 综合考虑,投料比选择 1:2.3:2.2 比较合理. 在反应中氯磺酸量太少,反应物在冰水中不容易结晶. 磺化反应后的混合液在倒入冰水中时,要缓慢且不断搅拌,防止部分产物被水解.

表 1 二苯硫醚与氯磺酸的摩尔配比对 4,4'-二磺酰氯二苯硫醚收率的影响

Table 1 The influence to the yield of 4,4'-thiobis(benzenesulphonylchloride) by ratio of mole

$n(\text{二苯硫醚}):n(\text{氯磺酸}):n(\text{三氯氧磷})$	收率/%
1:2.0:2.0	72.1
1:2.1:2.1	75.3
1:2.2:2.2	79.6
1:2.3:2.3	78.9
1:2.4:2.3	78.6

2.2.2 反应温度对收率的影响 磺化反应为可逆反应,反应温度的选择对收率有很大的影响. 选用 $n(\text{二苯硫醚}):n(\text{氯磺酸}):n(\text{三氯氧磷})$ 为 1:2.3:2.2,反应时间 5 h,考察反应温度对产物收率的影响,结果如表 2 所示.

表 2 反应温度对 4,4'-二磺酰氯二苯硫醚收率的影响

Table 2 The influence to the yield of 4,4'-thiobis(benzenesulphonylchloride) by temperature

反应温度/ $^\circ\text{C}$	80	90	100	110	120	130	140
产物收率/%	60.5	70.1	79.6	78.4	75.4	76.1	73.5

由表 2 可知,随着反应温度的升高,产物的收率提高. 反应温度过低,反应物熔融及流动性将不明显,收率不高. 当反应温度至 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 时,再提高反应的温度,产物的收率提高不大,且当温度过高时,收率反而下降. 最佳的反应温度在 $100\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.3 反应时间对收率的影响 在其他条件不变的情况下,考察磺化反应时间对反应收率的影响,如表 3 所示. 从表 3 可知,磺化反应 5 h 时,收率达 79.6% 收率,这是由于随着时间的增加反应逐渐进行完全. 5 h 以后,随反应时间增加,收率变化不明显. 反应时间过长将有明显磺化及反应体系变稠现象,副产物增多,最佳反应时间为 5 h.

表 3 反应时间对 4,4'-二磺酰氯二苯硫醚收率的影响

Table 3 The influence to the yield of 4,4'-thiobis(benzenesulphonylchloride) by reaction time

反应时间/h	2	3	4	5	6
产物收率/%	62.4	67.5	70.8	79.6	77.4

2.3 4,4'-二巯基二苯硫醚(1)的合成

2.3.1 反应物配比(摩尔比)对收率的影响

锌粉还原 4,4'-二磺酰氯二苯硫醚(2)生成目标产物 4,4'-二巯基二苯硫醚(1)必须在酸性条件下进

行,所以锌粉的用量及加料方式对产品的品质和收率有很大的影响,在反应温度为 70 ℃ 的条件下,考察反应物配比(摩尔比)对收率的影响,结果如表 4 所示。

表 4 4,4'-二磺酰氯二苯硫醚与锌粉摩尔比对收率的影响
Table 4 The influence to the yield of 4,4'-Thiobis(benzenethiol) by the ratio of 4,4'-thiobis(benzenesulphonylchloride) and zinc

$n(4,4'\text{-二磺酰氯二苯硫醚}):n(\text{锌粉})$	收率 / %
1:6	52.3
1:8	64.2
1:9	75.5
1:11	75.4
1:13	75.6

锌粉还原 4,4'-二磺酰氯二苯硫醚的过程中,在酸性条件下进行,锌粉与酸反应放出活泼的氢,氢再还原 4,4'-二磺酰氯二苯硫醚为 4,4'-二巯基二苯硫醚,其理论配比为 1:6,由于生成的活泼氢容易溢出,所以锌粉必须过量,结果表明:最佳投料比为 1:9。过多的锌粉对提高收率影响不大。为了避免反应过于激烈,锌粉应分批加入为好。

2.3.2 反应温度对收率的影响 在 4,4'-二磺酰氯二苯硫醚的还原反应中,还原时的温度对产品的收率和品质有着很大的影响。选用 $n(4,4'\text{-二磺酰氯二苯硫醚}):n(\text{锌粉})$ 为 1:9,反应时间 3 h,考察反应温度对收率的影响,结果如表 5 所示。

表 5 反应温度对 4,4'-二巯基二苯硫醚收率的影响
Table 5 The influence to the yield of 4,4'-Thiobis(benzenethiol) by temperature

反应温度/℃	50	60	70	80	90
产物收率/%	60.5	70.3	75.5	76.1	72.1

由表 5 可知,在反应温度为 70~80 ℃ 时,4,4'-二巯基二苯硫醚的收率为最高,过高的反应温度,锌粉与酸反应激烈,生成大量的活泼氢从反应瓶中溢出,从而使锌粉得不到充分的利用,还原反应的收率反而下降。

3 结 语

a. 氯磺酸和三氯氧磷为复合磺化试剂,加入适量的四氯化碳作为溶剂,克服了传统的磺化反应反应时间长,反应物易结块,废酸多,对环境污染大的缺点。对相类似的磺化反应具有一定的参考价值。

b. 考察了影响投料比、反应时间、反应温度对 4,4'-二磺酰氯二苯硫醚收率的影响。合适的投料比 $n(\text{二苯硫醚}):n(\text{氯磺酸}):n(\text{三氯氧磷})$ 的摩尔配比为 1:2.3:2.2。适宜反应时间为 5 h,反应温度为 100~110 ℃。

c. 研究了不同因素对 4,4'-二巯基二苯硫醚收率的影响,得到了最佳反应条件 $n(4,4'\text{-二磺酰氯二苯硫醚}):n(\text{锌粉})$ 摩尔配比为 1:9,反应温度 70~80 ℃。工艺条件的确立对磺酰氯类的物质的还原有较好的借鉴作用。

参考文献:

- [1] 陆广,崔占臣,吕长利,等. 新型含硫高折光指数光学树脂单体 MPSDMA 的合成及其共聚树脂的性能研究[J]. 高等学校化学学报,2001,22(6):1036-1040.
- [2] 黎四芳,蔡兰珍. 万能发泡剂 OB SH 的合成与应用[J]. 化工时刊,2004,18(2):9-10.
- [3] Bert D B, Hong M, Dmitrii F. Synthesis and Characterization of Conjugated Mono- and Dithiol Oligomers and Characterization of Their Self-Assembled Monolayers [J]. Langmuir, 2003, 19: 4272-4284.
- [4] Katritzky A R, Rogers J W, Witek R M. Synthesis and Characterization of Blowing Agents and Hypergolics [J]. Journal of Energetic Materials, 2007, 25: 79-109.
- [5] Judek M. W, Spiewak B P. An efficient synthesis of thiobis(benzenethiol) [J]. Synthetic communications, 1998, 28(2): 197-199.

(下转第 30 页)

- [4] 陈瑞澄. 高纯微细钛酸钡粉体制备方法进展[J]. 铀矿冶, 1997, 16(1): 34-39.
- [5] 汪国忠, 张立德. 化学沉淀法制备纳米 BaTiO_3 粉体[J]. 化学研究与应用, 1999, 11(2): 180-182.
- [6] 王辉, 崔斌, 杨柱国, 等. 软化学法制备钛酸钡粉体的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 773-776.
- [7] 张根明, 李旭东. BaTiO_3 粉体的制备及其研究进展[J]. Science information, 2007(11): 30-39.
- [8] Lee J H, Won C W, Kim T S. Characteristics of BaTiO_3 powders synthesized by hydrothermal process[J]. Science information, 2000, 35: 4271-4274.
- [9] 赵雪松, 李峻青. 纳米钛酸钡制备方法研究进展[J]. 传感器与微系统, 2007, 26(12): 1-4.
- [10] 陈志勇, 邹亮忠. 高纯超细 BaTiO_3 粉体的液相法制备[J]. 信阳师范学院学报, 1999, 82(11): 3049-3056.
- [11] 王光国, 黄爱红, 龙军标, 等. 醇热合成法 BaTiO_3 纳米粉体[J]. 中山大学学报, 1999(4): 36-39.
- [12] 苏毅, 胡亮, 杨亚玲, 等. 溶胶-凝胶法合成钛酸钡超细粉体工艺研究[J]. 材料科学与工艺, 2000(9): 84-87.
- [13] Matsuda H, Kuwabara M. Optical absorption in sol-gel-derived crystalline barium titanium fine particles[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81(11): 3010-3012.
- [14] 赵培锋, 孙乐民. 钛酸钡纳米粉体的一种制备技术及其影响因素[J]. 河南科技大学学报, 2003(1): 8-11.

Research on preparation process of nano-barium titanate by Sol-gel method

TIAN Hong-mei, BI Yu, XU Wang-sheng

(School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology,
Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract: The powder of nano-barium titanate is produced by sol-gel method. In this route, the inexpensive barite is a barium source, which effectively overcomes the shortcomings of high costs caused by the use of organic Barium salt or organic titanium. The results show that high purity barium titanate powder can be prepared and waste emissions in the process do not include harmful substances. In addition, by-product of high-quality ammonium nitrate can be recycled from the mother liquor. It can be seen that this way possesses characteristics of products of high quality, extensive concrete raw material, low-cost, environmental protection and it is energy saving.

Key words: sol gel method; nano barium titanate; barite

本文编辑: 张 瑞



(上接第 27 页)

Study on the synthesis of 4,4'-thiobis(Benzenethiol)

LIU An-chang, LI Gao-fen, XIA Qiang, ZHANG Liang

(Hubei Key Lab of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: 4,4'-Thiobis(benzenethiol) (1) was synthesized by sulfochlorination and reduction with biphenyl sulfide as raw materials, and the reaction conditions were optimized. The optimum reaction conditions obtained were as follows: the molar ratio of $n(\text{H}_2\text{SO}_4\text{Cl}) : n(\text{biphenyl sulfide}) : n(\text{phosphorus oxychloride})$ is 1 : 2.3 : 2.2; reaction temperature was 100-110 °C, reaction time was 5 h. The intermediate 4,4'-thiobis(benzenesulphonylchloride) (2) was obtained. Then the mixture of $n(2) : n(\text{zinc dust}) = 1 : 9$ was reacted at 70-80 °C for 3 h to give (1) with a total yield of 60.1%. The structure of the product was confirmed by IR and ^1H NMR.

Key words: 4,4'-Thiobis(benzenethiol); sulfochlorination; reduction; synthesis

本文编辑: 张 瑞