

# 4-取代二苯甲硫酮与山梨酸及其甲酯的 Diels-Alder 反应

黄锦珂 韦春梅

(中山大学化学系, 广州 510275)

**摘 要** 研究了 4, 4'-二甲氧基二苯甲硫酮与山梨酸及其甲酯的 Diels-Alder 反应. 硫酮与山梨酸及其甲酯在室温下反应, 生成主要的加成产物空阻较小. 并对反应进行了动力学研究, 证明反应为对峙反应, 得到了反应的平衡常数和正向反应速率常数.

**关键词** 4, 4'-二甲氧基二苯甲硫酮, 山梨酸, 山梨酸甲酯, Diels-Alder 反应

**分类号** O62

前文报道了 4, 4'-二甲氧基二苯甲硫酮与具有代表性的 1-取代双烯的 Diels-Alder 反应以及这些反应的动力学研究<sup>[1]</sup>. 但双取代基的双烯与上述硫酮的 Diels-Alder 反应尚未见报道.

本文选择了在 1, 4 位都有取代基的双烯: 山梨酸 (1a) 及山梨酸甲酯 (1b) 与 4, 4'-二甲氧基二苯甲硫酮 (2) 进行 Diels-Alder 反应 (见图 1), 分别得到较高产率的 2 种立体异构的加成产物 3 和 4, 经柱层析及重结晶, 分别得到 2 个反应的主要加成产物. 并进行了反应的动力学测定.

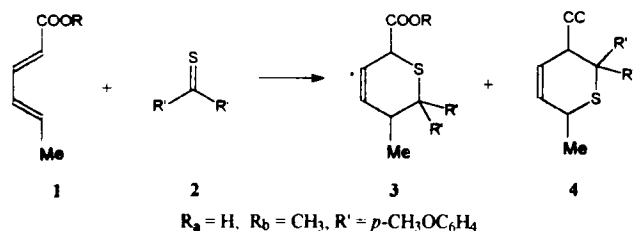


图 1 Diels-Alder 反应

Fig. 1 The Diels-Alder reaction

收稿日期: 1993-09-23

# 1 结果及讨论

## 1.1 加成物的构型分析

从加成物的 MS 分子离子峰 ( $M^+$ ) 及元素分析结果可知它们的分子量和分子式分别为: **3a** 及 **4a** 为 370,  $C_{21}H_{22}O_4S$ ; **3b** 及 **4b** 为 384,  $C_{22}H_{24}O_4S$ . 说明反应是生成双烯与硫酮的 1:1 加成物. IR 也明确证实了加成物结构中含有环烯, 羰基, 苯环以及 C-S 和 C-O 键, 因此双烯与硫酮是  $\pi_4 + \pi_2$  的环加成反应.

从所得到的主要加成物的  $^1H$ -NMR (见表 1), 可以初步推断出其结构应为 **3a** 和 **4a**. 参考物结构如图 2.

表 1 加成物及参考物<sup>[1]</sup>的  $^1H$ -NMR ( $\delta/ppm$ )

Tab. 1  $^1H$ -NMR data of adducts and reference compounds

	山梨酸加成物	山梨酸甲酯加成物	5	6	7
$\delta_{CH(CH_3)}$	2.72~2.92	2.66~2.87	2.96~3.14		
$\delta_{CH(COOR)}$	4.21~4.32	3.98~4.10		4.20~4.36	4.00~4.18

溶剂:  $CDCl_3$

比较反应生成的主要加成物与参改物 **5**, **6**, **7** 结构与硫原子相连的  $C_2-H$  的  $\delta$  值. 如果 **1a** 与 **2** 的主要产物为 **3a**, 则其的  $\delta_{CH(COOH)}$  应与 **6** 的  $\delta_{C_2-H}$  相近, 而如果反应主要生成 **4a**, 则 **4a** 的  $\delta_{HC(CH_3)}$  应与 **5** 的  $\delta_{C_2-H}$  相近, 从表 1 可以看出其的  $\delta_{CH(COOH)}$  与 **6** 的  $\delta_{C_2-H}$  更为接近, 因此, **1a** 与 **2** 反应应主要形成 **3a**. 同样根据 **1** 与 **2** 的主要加成物的  $^1H$ -NMR, 也可初步确定其应为 **3b**.

为了进一步证明加成物的结构, 测定了 **3a**,

**3b** 的  $^{13}C$ -NMR, 并利用 DEPT 技术标识出化合物中各碳结构, 与 **5**, **7** 的  $^{13}C$ -NMR 对比, 归属了  $R'$  上的各个碳, 再将剩余的硫代环己烯环上及取代基归属, 对  $C_2$  利用烷烃以不同取代基取代, 且以 **7** 为模型化合物, **3b** 为 **7** 在  $C_5$  上有甲基取代, 用取代基参数进行了  $C_2$  及 **3b** 中  $C_5$ ,  $C_4$  的化学位移值近似计算<sup>[2]</sup>, 所得结果列于表 2.

从表 2 中数据可以看出, 化学位移的实验值与计算值相当吻合, **3a**, **3b** 与 **7** 中有相似结构的各碳的  $\delta$  值基本相符, 而与 **5** 的结构相差较大, 说明 **3a**, **3b** 有与 **7** 类似的结构, **3a** 与 **3b** 有一致的硫代环己烯结构.

以上实验结果证明: 山梨酸和山梨酸甲酯在与 4, 4'-二甲氧基二苯甲硫酮的 Diels-Alder 反应易生成羧基或酯基远离 2 个空间位阻较大的  $R'$  的产物, 为 **3a** 和 **3b**.

通过比较 **1a** 与 **2** 反应的粗加成产物和经纯化后的主要产物 **3a** 的  $^1H$ -NMR, 得知粗加成物中包含有取向不同的两种异构体 **3a** 和 **4a**, 根据 **3a** 和 **4a** 中甲基的双峰的积分高度

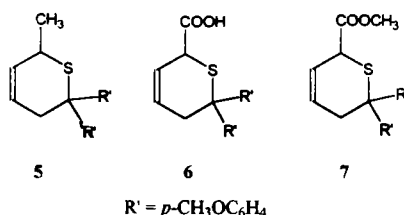


图 2 **5**, **6**, **7** 结构图

Fig. 2 The structure of **5**, **6**, **7**

表 2 3a, 3b 与参考物 5, 7<sup>(1)</sup>的<sup>13</sup>C-NMRTab. 2 <sup>13</sup>C-NMR data of adducts and reference compounds

	3a	3b	5	7
$\delta_{\text{CH}(\text{COOR})}$	51.8 (50.1)	50.2 (50.1)		51.1 (50.1)
$\delta_{\text{CH}(\text{CH}_3)}$	33.9	33.4	37.9 (39.1)	
$\delta_{\text{C}_3}$	135.2	134.9 (135.70)	134.6	127.8
$\delta_{\text{C}_4}$	124.9	(124.2)	123.3	126.0
$\delta_{\text{C}_6}$	55.0	55.2	57.2	54.0
$\delta_{\text{CH}_3}$	19.0	19.1	18.4	
$\delta_{\text{COOR}}$	169.9	170.8		170.9
$\delta_{\text{OCH}_3}$		51.5		51.5

溶剂: CDCl<sub>3</sub>, 括号内为计算值

比, 可知, 3a : 4a 为 87 : 13. 而在 1b 与 2 的粗加成产物的<sup>1</sup>H-NMR 中, 没有适合的峰面积可以比较, 只得到重结晶后纯的 3b, 重结晶收率为 77.5%.

## 1.2 反应的动力学研究

用 2 与大大过量的 1a 或 1b 在 70±0.1℃ 下进行反应, 硫酮在 588nm 处的吸光度 *A* 随时间 *t* 而变化, 反应在 48h 以上都未能进行完全, 吸光度不再继续下降, 可认为反应是 1:2 对峙反应. 如果反应为假一级对峙反应, 则有平衡常数  $K = (A_0 - A_e) / (C_{\text{双烯}} \times A_e)$  以及反应速率方程  $k_1 + k_{-1} = (1/t) \ln [(A_0 - A_e) / (A_t - A_e)]$ .

以  $\lg [(A_0 - A_e) / (A_t - A_e)]$  对 *t* 作图, 得到很好的直线 ( $r = 0.999$ ), 该结果表明假设反应为对峙反应是合理的. 由直线的斜率便可求得  $k_1 + k_{-1}$ , 再由  $K = k_1 / k_{-1}$  便可求得反应的正向假一级反应速率常数  $k_1$ , 再用相应的双烯浓度去除  $k_1$ , 得正向二级对峙反应速率常数  $k_2$ , 结果见表 3.

表 3 反应的平衡常数 (*K*) 及正向反应速度常数 *k*Tab. 3 The equilibrium constants (*K*) and rate constants (*k*) of Diels-Alder reactions

反 应	$K/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$k_1 + k_{-1}/\text{s}^{-1}$	$k_1/\text{s}^{-1}$	$k_2/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1a+2	27.1	$2.44 \times 10^{-5}$	$2.35 \times 10^{-5}$	$2.49 \times 10^{-4}$
1b+2	18.9	$2.08 \times 10^{-5}$	$1.98 \times 10^{-5}$	$2.42 \times 10^{-4}$

反应温度: 70±0.1℃; 溶剂: 二氧六环

由动力学实验测定的结果表明, 2 与 1, 4-二取代双烯的反应比其与 1-取代双烯慢得多<sup>(1)</sup>, 这主要是由于 1, 4 位的 2 个取代基造成了反应时较大的空间位阻, 而且由于加成物中存在着较大的空间位阻而不稳定, 反应成为对峙反应.

## 2 实验部分

熔点及沸点未校正. 元素分析用美国 Perkin-Elmer 公司 240C 元素分析仪; IR 用美国 Nicolet 公司 5DX-FTIR 光谱仪(KBr 压片);核磁共振用 Jeol 公司 FX-90Q 核磁共振仪,<sup>1</sup>H-NMR 在 CDCl<sub>3</sub> 溶剂中,以 Me<sub>4</sub>Si 为内标在室温下测定,<sup>13</sup>C-NMR 在 CDCl<sub>3</sub> 溶剂中,以 CDCl<sub>3</sub> 的碳为标准于室温下测定;MS 用英国 VG 公司 ZAB-HS 质谱仪;UV 用日本岛津 UV-240 紫外光谱仪.

### 2.1 原料合成

**1a** 为和光纯药工业株式会社产品,无水乙醇重结晶,mp 为 133~134℃.

**1b** 按文献〔2〕合成,bp 为 182.5℃/102.8kPa(文献值<sup>〔3〕</sup>bp 为 180℃/101.2kPa).

**2** 按文献〔4〕合成,mp 为 117~118℃(文献值<sup>〔4〕</sup>mp=116~118℃).

### 2.2 加成反应

于封管中加入 2m mol 的 **2** 和过量约 3 倍的 **1a** 或 **1b** 溶于 2.5mL 苯中,通氮气后封管,在室温(15℃)于黑暗处反应,约 15d 后,反应基本达到平衡,**2** 的蓝色变得很浅而不再继续褪色,减压抽去溶剂得浅蓝色晶体,经柱层析分离,用无水乙醇重结晶,得白色结晶 **3a**, **3b**,产率分别为 76.6%及 77.5%.

**3a**,白色棱柱晶体,mp 75~77℃(分解成蓝色溶液). C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S(实测值 C: 67.73%, H: 6.04%; 计算值 C: 68.09%, H: 5.99%). *m/z*: 370 (M<sup>+</sup>, 2.3%), 258 ([C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>, 100%), 112 ([C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 50.8%). λ<sub>max</sub>(二氧六环): 242 (log $\epsilon$  4.0) nm, 276 (log $\epsilon$  3.5) nm, 284 (sh, log $\epsilon$  3.4) nm.  $\nu_{\max}$ : 3200~3500 (s, -OH) cm<sup>-1</sup>; 2960, 2890, 1650 (m, C=C) cm<sup>-1</sup>; 1610, 1510, 828 (m, 苯环) cm<sup>-1</sup>; 1710 (m, C=O) cm<sup>-1</sup>; 3060, 3030, 1445 (m, CH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>; 1300, 1248, 1184 (m→s, C-S, C-O) cm<sup>-1</sup>.  $\delta_{\text{H}}$  (ppm): 1.37 (3H, d, *J* = 7.3 Hz, -CH<sub>3</sub>); 2.72~2.92 (1H, m, C<sub>5</sub>-H); 3.75, 3.77 (6H, s, Ar-OCH<sub>3</sub>); 4.21~4.32 (1H, m, C<sub>2</sub>-H); 5.99~6.12 (2H, m, C<sub>3</sub>-H, C<sub>4</sub>-H); 6.70~7.31 (8H, m, Ar-H).  $\delta_{\text{C}}$  (ppm): 19.0 (CH<sub>3</sub>); 33.9 (CH, C<sub>5</sub>); 51.8 (CH, C<sub>2</sub>); 55.0 (C, C<sub>6</sub>); 55.2 (CH<sub>3</sub>, ArOCH<sub>3</sub>); 113.3, 113.9 (CH, Ar); 124.9 (CH, C<sub>4</sub>); 127.7, 128.5 (CH, Ar); 135.2 (CH, C<sub>3</sub>); 135.1, 135.7, 158.2, 158.8 (C, Ar), 169.9 (C, COOH).

**3b**,白色针状结晶,mp 96~98℃(分解成蓝色液体). C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>S(实测值 C: 68.51%, H: 6.35%; 计算值 C: 68.75%, H: 6.29%). *m/z*: 384 (M<sup>+</sup>, 1.8%), 258 ([C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>, 100%), 126 ([C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 15.1%). λ<sub>max</sub>(二氧六环): 241 (log $\epsilon$  3.9) nm, 277 (log $\epsilon$  3.5) nm, 283 (sh, log $\epsilon$  3.4) nm.  $\nu_{\max}$ : 2960, 2940, 1650 (s, C=C); cm<sup>-1</sup>; 1600, 1510, 824 (s, 苯环) cm<sup>-1</sup>; 1725 (C=O) cm<sup>-1</sup>; 3040, 3020, 1450 (s, -CH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>; 1300, 1245, 1185 (s, C-O, C-S) cm<sup>-1</sup>.  $\delta_{\text{H}}$  (ppm): 1.32 (3H, d, *J* = 7.4 Hz, CH<sub>3</sub>); 2.66~2.87 (1H, m, C<sub>5</sub>-H); 3.29 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); 3.76, 3.78 (6H, 2s, ArOCH<sub>3</sub>); 3.98~4.10 (1H, m, C<sub>2</sub>-H); 5.92~5.95 (2H, m, C<sub>3</sub>-H, C<sub>4</sub>-H); 6.70~7.34 (8H, m, Ar-H).  $\delta_{\text{C}}$  (ppm): 19.1 (CH<sub>3</sub>); 33.4 (CH, C<sub>5</sub>); 50.2 (CH, C<sub>2</sub>); 51.5 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>); 55.1 (CH<sub>3</sub>,

ArOCH<sub>3</sub>); 55.2 (C, C<sub>6</sub>); 112.7, 113.1 (CH, Ar); 124.7 (CH, C<sub>1</sub>); 128.7, 129.1 (CH, Ar); 134.9 (CH, C<sub>3</sub>); 137.1, 137.8, 157.8, 158.3 (C, Ar); 170.8 (C, COOR).

### 2.3 动力学测定

在 GG-17 硬质玻璃安瓿管(内径 1.1cm)内装 0.005mol/L 的 **2** 的二氧六环溶液 1mL, 在液氮中冷却, 再加入 0.12mol/L 的 **1a** 或 **1b** 的二氧六环溶液 2mL, 于液氮冷却下抽真空封管, 迅速去冷并在装有恒温水循环装置的 UV-240 光谱仪中在 70±0.1℃ 进行反应, 在反应过程中测定硫酮 588nm 处吸光度 *A* 随时间 *t* 的变化, 至吸光度不变后停止. 用最小二乘法拟合计算各反应的平衡常数及反应速率常数.

### 参 考 文 献

- 1 黄锦珂, 董夫良. 4, 4'-二甲氧苯二苯甲硫酮与共轭双烯的 Diels-Alder 反应的研究. 化学物理学报, 1992, 5: 249
- 2 沈其丰. 核磁共振碳谱. 北京: 北京大学出版社, 1988. 73, 88
- 3 Robert C W. Handbook of chemistry and physics, 1977~1978, 58th, Section C
- 4 Scheeren J W, et al. A general procedure for the conversion of a carbonyl group into a thione group with tetraphosphorus decasulfide. Synthesis, 1973, 149

## The Diels-Alder Reactions of 4, 4'-Dimethoxythiobenzophenone with Sorbic Acid and Its Methyl Ester

Huang Jingke \* Wei Chunmei

**Abstract** The Diels-Alder reactions of 4, 4'-dimethoxythiobenzophenone (**2**) with sorbic acid occurred at room temperature to afford 83% cycloadduct and 17% isomer, while the reaction with sorbic acid methyl ester occurred at room temperature and the main cycloadduct was formed.

The kinetic study showed that the Diels-Alder reactions of **2** with sorbic acid and its methyl ester are much slower than those with trans-1-substituted -1, 3-butadienes. The reactions become the reversible due to the fact that the dienes have two substituted groups at C<sub>1</sub> and C<sub>4</sub>, and their adducts are unstable.

**Keywords** 4, 4'-dimethoxythiobenzophenone, sorbic acid, sorbic acid methyl ester, Diels-Alder reaction

\* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275