

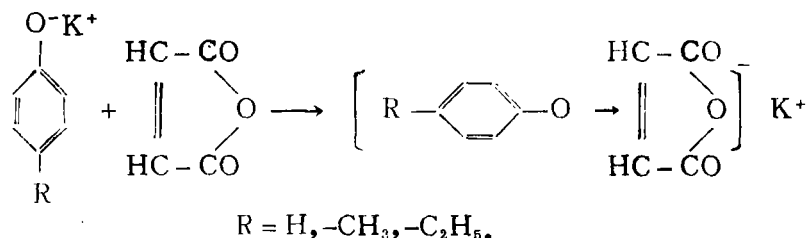
顺丁烯二酸酐苯酚钾分子复合物的研究*

徐贤恭 英柏宁

(化学系)

人们早就注意到典型的嗜双烯化合物顺丁烯二酸酐是一个受电子体，它与某些给电子体如多甲基苯或二苯基多烯共熔，可生成有颜色的 π -复合物(又叫分子复合物)^(1,2)。顺丁烯二酸酐的受电子作用，一般认为是由于直接连接于双键上的吸电基团 $>C=O$ ，对烯基双键 π 电子的拉电子作用所造成的。因而根据路易斯(Lewis)酸碱理论，形成 π -复合物的顺丁烯二酸酐是属于Lewis酸，又称 π -酸。目前已知极强的 π -酸四氰基乙烯($\begin{matrix} \text{NC} \\ \text{NC} \end{matrix} > C=C < \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{matrix}$)，它可以和许多带有大 π 键的化合物如苯和苯的衍生物生成有颜色的 π -复合物^(3,4)。此外，顺丁烯二酸酐的 π 酸性质还表现在它与苯乙烯及其衍生物⁽⁵⁾和四氢呋喃⁽⁶⁾能发生作用生成 π -复合物。

在我们最近的研究中发现，苯酚类化合物与顺丁烯二酸酐共熔也有亮黄的颜色产生，但在有机溶剂如苯中，却没有这个反应。而某些酚类的钾盐，在极性有机溶剂如甲酰胺、二甲基亚砜(DMSO)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中与顺丁烯二酸酐作用，可产生紫红色溶液。如以苯或乙醚为溶剂，分别使苯酚钾，对甲苯酚钾或对乙苯酚钾与顺丁烯二酸酐作用，可得到白色固体的 π -复合物，它们溶在DMF或DMSO中显示出同样的紫红色。然而它们极易溶于水，并在水中分解为原来的苯酚和相应的顺丁烯二酸。用溴化法⁽⁷⁾对水溶液中酚的含量进行定量测定得知，这些 π -复合物是由一分子的顺丁烯二酸酐与一分子的苯酚钾所组成。它们的红外吸收光谱在 $1760\sim 1770\text{cm}^{-1}$ (酸酐 $\nu_{C=O}$)和 $1590\text{cm}^{-1}, 1530\text{cm}^{-1}$ (苯环 ν_{C-C})都有吸收峰，较正常的五元环共轭酸酐($\nu_{C=O}$ $1850\text{cm}^{-1}, 1786\text{cm}^{-1}$)以及苯环(ν_{C-C} $1500\sim 1480\text{cm}^{-1}, 1610\sim 1590\text{cm}^{-1}$)的吸收峰是接近的或者稍有偏移。它们的核磁共振谱在 $\delta 5.86\sim 5.88$ 均有一单峰($H>C=C<H$)以及在 $\delta 6.44\sim 7.40$ 出现有多重峰($C_6H_5O^-$)或在 $\delta 6.48, 6.75$ 出现四重对称峰($P-CH_3-C_6H_4O^-$)。据此，它们可能具有以下的结合形式：



* 本文1980年3月20日收到。

• 本文红外光谱承我系潘纯华以及广东分析测试研究所连脉朋测定，紫外吸收光谱承本系林燕宜测定，核磁共振谱承上海药物研究所测定。

上式表示一对电子从给电子体苯氧负离子向受电子体顺丁烯二酸酐转移, 形成一个配价键, 使二者相结合生成一种 π -复合物。

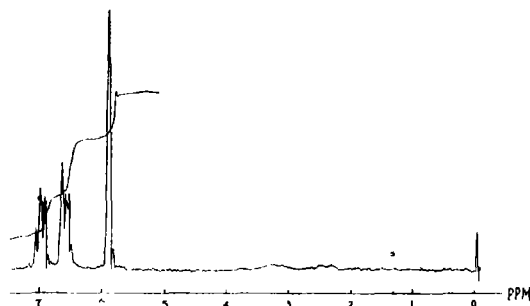
此外, 根据软硬酸碱理论(HSAB), 上式也是合理的, 因为苯酚钾中, K^+ 为硬酸, 而苯氧负离子是软碱, 顺丁烯二酸酐是软酸, 按这个理论软亲软, 硬亲硬的相结合规则^(8,9), 软碱苯氧负离子与软酸顺丁烯二酸酐相结合, 要比原来软碱苯氧负离子与硬酸 K^+ 离子的相结合为强, 故有利于 π -复合物的生成。

因此, 顺丁烯二酸酐作为一个受电子体虽不及四氰基乙烯为强, 但可以增强与之结合的给电子体的作用, 如将苯酚变为苯氧负离子, 则更易与之形成相当稳定的 π -复合物。至于这些 π -复合物还能发生那些反应, 我们将在今后的工作中进行研究。

实验部分

一、苯酚钾的制备与提纯

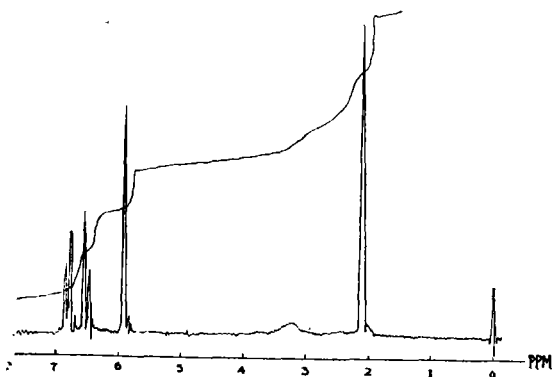
2克新蒸馏的苯酚、对甲苯酚或对乙苯酚分别溶于40毫升经过脱水处理的石油醚(30—60°)或苯中, 加入1克新切的金属钾, 让它们在室温下作用, 生成白色固体的苯酚钾。两日后, 将多余的金属钾取出, 将苯酚钾滤出(取出的金属钾又可以放回母液中, 新加苯酚以作第二次制备)。用少量石油醚或苯洗涤沉淀, 以无水苯进行重结晶*, 在减压下进行干燥, 产量2~2.5克。苯酚钾(C_6H_5OK), m.p. **94~95°C(分解); 对甲苯酚钾($P-CH_3C_6H_4OK$), m.p. 142~143°C(分解); 对乙苯酚钾($P-C_2H_5C_6H_4OK$) m.p. 115°C(分解)。



图一 顺丁烯二酸酐苯酚钾 π -复合物的核磁共振谱(100兆周, D_6-DMSO)

二、顺丁烯二酸酐苯酚钾 π -复合物的生成

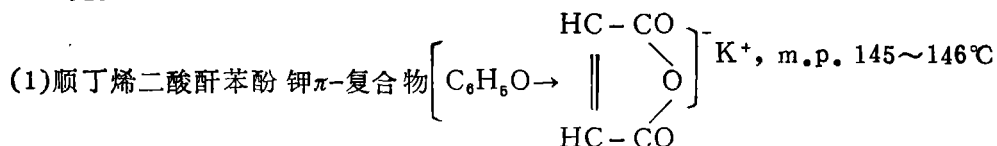
在三角瓶中称取苯酚钾1克, 加入20毫升干苯或乙醚, 振摇使成悬浮液。在另一三角瓶中以20毫升干苯或乙醚溶解1克新鲜蒸馏的顺丁烯二酸酐, 将此溶液一次倒入苯酚钾悬浮液中, 大力振摇, 这时可看到悬浮物迅速溶解, 片刻后有白色的 π -复合物析出。放置2~3小时, 将结



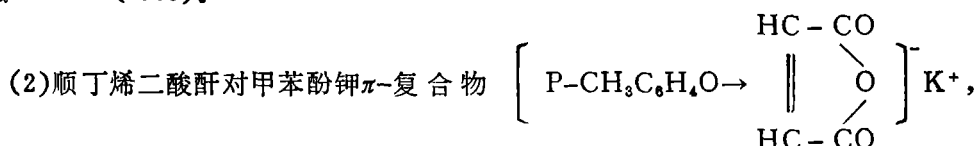
图二 顺丁烯二酸酐对甲苯酚钾 π -复合物的核磁共振谱(100兆周, D_6-DMSO)

- 对乙苯酚钾没有进行重结晶。
- 本文所有测定熔点, 沸点的温度计均未经校正。

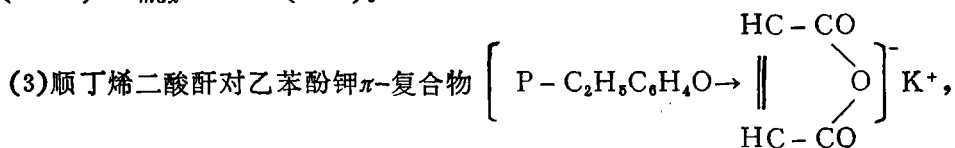
晶滤出, 用干苯或乙醚洗 2~3 次以除去多余的顺丁烯二酸酐, 在减压下干燥, 产量 0.8~0.9 克。



(分解), IR(cm^{-1}): 1770; 1590; 1530; 1410; 1220; 890; 730, UV(DMF): λ_{max} 281nm(ϵ 569)。



m.p. 151 $^\circ\text{C}$ (分解), IR(cm^{-1}): 1760; 1590; 1530; 1455; 1410; 1220; 890; 840. UV(DMF): λ_{max} 288nm(ϵ 737)。



m.p. 140~142 $^\circ\text{C}$ (分解), IR(cm^{-1}): 2930; 1760; 1590; 1520; 1450; 1410; 1210; 890. 840; 740, UV(缺)。

三、顺丁烯二酸酐苯酚钾 π -复合物的加水分解

称取 0.5 克的 π -复合物, 使溶于 10ml 蒸馏水中, 加入 3~5 滴 2 N 盐酸, 水溶液用 20ml 苯分三次抽提, 用蒸馏水洗苯层二次, 以无水硫酸钠干燥, 然后将苯蒸去, 余下物在 5 mm 汞柱下减压蒸出, 约得 0.1~0.2 毫升油状物(酚)。

水层在水浴上蒸发至干, 用 10ml 乙醚对剩余的固体物质分两次进行浸提, 乙醚提取液在水浴上蒸干后得到白色结晶(顺丁烯二酸)。重量 0.2~0.3 克。表一列出各 π -复合物水解后得到的产物的熔点沸点及红外光谱数据。

表一 π -复合物水解产物的物理数据(MAnh = 顺丁烯二酸酐)

π -复合物		苯层部分产物(酚)	水层部分产物(顺丁烯二酸)
1	MAnh-C ₆ H ₅ OK	b.p. 183 $^\circ\text{C}$, IR(cm^{-1}): 3350; 1600; 1500; 1230; 1070; 820; 760. (C ₆ H ₅ OH)	m.p. 134-135 $^\circ\text{C}$ (AcOEt, 重结晶), IR(cm^{-1}): 2900; 1890; 1710; 1440; 1270; 870; 790.
2	MAnh-P-CH ₃ -C ₆ H ₄ OK	b.p. 199 $^\circ\text{C}$, IR(cm^{-1}): 3400; 1610; 1520; 1240; 1120; 830; 750. (P-CH ₃ C ₆ H ₄ OH)	m.p. 130-132 $^\circ\text{C}$, IR(cm^{-1}): 2900; 1890; 1710; 1440; 1270; 870; 790.
3	MAnh-P-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄ OK	b.p. 216 $^\circ\text{C}$, IR(cm^{-1}): 3800; 2990; 2960; 1610; 1510; 1460; 1240; 1130; 840. (P-C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ OH)	m.p. 130-132 $^\circ\text{C}$, IR(cm^{-1}): 2900; 1900; 1600; 1470; 1280; 870; 800.

四、 π -复合物水溶液中苯酚含量的测定

准确称取约0.1克的 π -复合物，用少量水溶解并稀释至100毫升，量取出25ml置于200ml的碘量瓶中（同时用25ml水做空白试验），用移液管量加10ml 0.2N $\text{KB}_2\text{O}_8\text{-KB}$ 溶液，再加入5ml浓盐酸，盖上并塞并慢慢摇匀，在暗处放置20—30分钟，然后在并塞边口加入4ml 50% KI溶液，稍松并塞，使碘化钾沿间隙流入并中而尽量避免溴的损失。振荡30秒钟，静置10分钟，用0.1N硫代硫酸钠标准溶液滴至浅黄色，加入1ml 1%淀粉指示剂，继续滴定至终点，用下式算出苯酚的含量。

$$\text{苯酚的含量(克)} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot N \cdot \frac{M}{n} \cdot 4}{1000}$$

式中： V_0 —空白试验所消耗的硫代硫酸钠毫升数。

V_1 —滴定试样所消耗的硫代硫酸钠毫升数。

N —硫代硫酸钠溶液的当量浓度。

M —苯酚的分子量。

n —取代入苯酚中的溴原子数（苯酚 $n = 6$ ；对甲苯酚和对乙苯酚 $n = 4$ ）。

表二 分析结果 硫代硫酸钠当量浓度 $N = 0.07033$

π -复合物	样重(g)	V_0 (ml)	V_1 (ml)	苯酚量(g)	平均值(g)	理论值(g)
1 MAnh-C ₆ H ₅ OK	0.1362	28.81	16.46	0.05443	0.05448	0.05566
		28.81	16.44	0.05452		
2 MAnh-P-CH ₃ C ₆ H ₄ OK	0.0435	28.78	26.17	0.01982	0.01986	0.01925
		28.80	26.18	0.01990		
3 MAnh-P-C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ OK	0.1334	28.51	20.89	0.06538	0.06503	0.06308
		28.67	21.13	0.06469		

参 考 文 献

- [1] P. Pfeiffer and T. Böttler, *Ber.*, 51(1918), 1819; *C.A.*, 13(1919), 1471.
- [2] R. Kuhn and T. Wagner-Jaureg, *Helv. Chim. Acta*, 139(1930), 13; *C.A.*, 24(1930), 2455.
- [3] R. E. Merrifield and W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, 80(1958), 2778.
- [4] B. C. McCusick and G. F. Biehn, *Chem. and Eng. News*, 38(1960), 15, 114-124.
- [5] Walling C., Briggs E. R., Wolfstirn K.B., and Mayo F. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 79(1948), 1537.
- [6] A. Ledwith and M. Sambhi, *J. Chem. Soc.(B)*, (1966), 670.
- [7] 张志贤, 实用有机定量分析, 上海科学技术出版社(1965), 356.
- [8] 南京大学化学系无机化学组, 化学通报, 1976, 5, 55; 1976, 6, 46.
- [9] 沈安康, 化学通报, 1976, 5, 35.

Study of π -Complexes Formed from Maleic Anhydride with Potassium Phenoxides

Xu Xiangong (Hsu Shing-Kong) Ying Baining

Abstract

It has been very early known that a variety of organic compounds service as electron acceptors in interacting with unsaturated or aromatic substances which serves as electron donors.

We have observed that some potassium phenoxides could react with maleic anhydride in benzene or ether at ordinary temperature and a colorless solid was isolated. The solid complexes did not dissolve in non-polar solvents, but were soluble in polar solvents, e.g. DMF, DMSO and gave a violet-red solution. They readily dissociated into phenols and maleic acid, while they dissolved in water. We determined the phenols from the aqueous solution and found that the π -complexes were composed of one mole phenols and one mole maleic anhydride. Furthermore, from the analysis of the absorption spectroscopic data of IR., MNR and UV. We believe that these π -complexes would have the following forms:

