

# 4,6-二烷氧基-1,3-二磺酰二甲基胺基苯的合成 及其对金属离子的萃取性能

王文革 张德春 谢和平 何晓梅\*

(湖南工学院材料与化学工程系 衡阳 421002)

**摘 要** 发现一种磺酰氯和叔胺反应生成 *N,N*-二取代磺酰胺的反应类型,以 1,3-二磺酰氯-4,6-二烷氧基苯和 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚为原料,二氯甲烷或丙酮作溶剂,合成了 4 个芳磺酰胺类化合物。通过 IR、<sup>1</sup>H NMR、元素分析和 MS 谱对其组成结构进行了表征。测试了它们对 Ca<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 及部分过渡金属等 10 种金属离子的萃取性能。结果表明,此类化合物对 Ca<sup>2+</sup> 有良好的选择性识别作用。

**关键词** 合成,选择性萃取,二烷氧基苯二磺酰二烷基胺,磺酰胺

中图分类号:O625

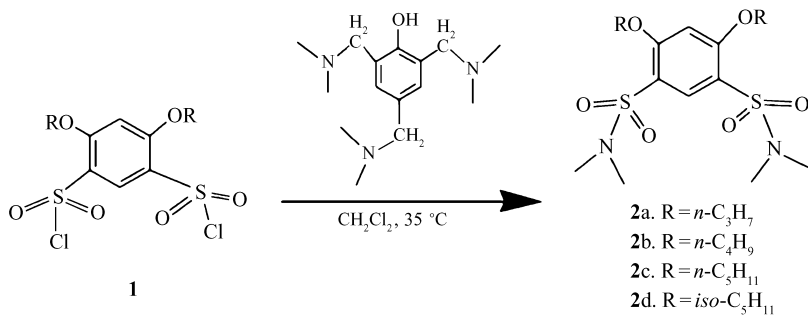
文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)04-0427-04

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20265

磺酰胺类化合物在医药、农药和染料等方面有广泛的应用<sup>[1-4]</sup>。可由磺酰氯和伯胺生成 *N*-单取代磺酰胺,再进而通过 *N*-烷基化反应合成<sup>[5]</sup>。该反应通常需要在 NaNH<sub>2</sub>、NaOR 和 KOH 等强碱作用下才能进行,而这些强碱往往会加速烷基化试剂的水解损失,也可由磺酰氯和仲胺反应合成<sup>[6]</sup>,但尚未见报道与叔胺的反应。

我们曾用 1,3-二磺酰氯-4,6-二异戊氧基苯和 *N,N*-二甲基羟基胺为原料合成了化合物 **2d**<sup>[7]</sup>。本文又以 1,3-二磺酰氯-4,6-二烷氧基苯和 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚为原料,二氯甲烷或丙酮为溶剂,合成了 4 个 1,3-二磺酰二甲基胺-4,6-二烷氧基苯化合物 **2a**~**2d**。反应条件温和、产率较高。合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthesis of aromatic sulfonamides **2a**~**2d**

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚,三乙胺,CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,乙酸乙酯,石油醚,ZnCl<sub>2</sub>,CaCl<sub>2</sub>,Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,CuCl<sub>2</sub>,FeCl<sub>3</sub>,CdCl<sub>2</sub>,MnCl<sub>2</sub>,CoCl<sub>2</sub>,NiCl<sub>2</sub>,CrCl<sub>3</sub>等,以上试剂均为分析纯。实验用水为超纯水。化合物 1,3-二磺酰氯-4,6-二烷氧基苯(**1**)按文献[8]方法合成。

日本岛津 AA-6300 型原子吸收分光光度计;荣华 SHZ-82A 型气浴恒温振荡器;美国 Nicolet iS10 FT-IR 型红外光谱仪,KBr 压片;南京桑力 SLRD-I 型数字熔点测定仪;美国 Varian 公司 INOVA-400 MHz

2012-06-14 收稿,2012-10-08 修回

湖南省重点学科建设项目资助;湖南省教育厅科研项目(11C0376);衡阳市科学技术局科技计划项目(2010KS42);湖南工学院科学研究项目(HY10009,HY09016)

通讯联系人:何晓梅,研究员;Tel:0734-2570416;E-mail:Hxm61@yahoo.cn;研究方向:分析化学

NMR 共振仪,TMS 作内标。

1.2 化合物 2a~2d 的合成

方法 1:向 100 mL 两口瓶中依次加入 20 mL 0.15 mol/L 1,3-二磺酰氯-4,6-二烷氧基苯的二氯甲烷溶液,20 mL 0.1 mol/L 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚的二氯甲烷溶液,35 ℃ 搅拌 2~3 h,TLC 跟踪反应至没有原料点。结束反应蒸出溶剂,经水和乙醇洗后得粗产品,在丙酮中重结晶,得白色晶体 2a~2d。

方法 2:以丙酮为溶剂,常温搅拌 2~3 h,产物后处理与方法 1 完全相同。

化合物 2a: mp 146~147 ℃;IR(KBr), $\sigma/\text{cm}^{-1}$ :966,1162,1290,1333,1461,1560,1594,2940,2961,3090,3120; $^1\text{H}$  NMR(400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ :1.12(t, $J=7.6$  Hz,6H),1.90~1.93(m,4H),2.83(s,12H),4.08(t, $J=6.8$  Hz,4H),6.50(s,1H),8.40(s,1H);MS:409.14( $\text{M}+\text{H}^+$ )( $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_2$ ,FW 408);元素分析(按  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_2$  计算值)/%:N 6.80(6.86),C 47.21(47.06),H 6.76(6.86)。

化合物 2b: mp 126~127 ℃;IR(KBr), $\sigma/\text{cm}^{-1}$ :963,1162,1286,1337,1467,1560,1597,2935,2958,3092,3125; $^1\text{H}$  NMR(400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ :1.00(t, $J=7.6$  Hz,6H),1.53~1.59(m,4H),1.85~1.89(m,4H),2.83(s,12H),4.11(t, $J=6.4$  Hz,4H),6.50(s,1H),8.40(s,1H);MS:437.18( $\text{M}+\text{H}^+$ )( $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_2$ ,FW 436);元素分析(按  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_2$  计算值)/%:N 6.36(6.42),C 49.72(49.54),H 7.19(7.34)。

化合物 2c: mp 137~138 ℃;IR(KBr), $\sigma/\text{cm}^{-1}$ :959,1162,1285,1337,1467,1560,1598,2936,2959,3090,3100; $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,Acetone- $\text{d}_6$ ), $\delta$ :0.93(t, $J=7.2$  Hz,6H),1.39~1.43(m,4H),1.53~1.56(m,4H),1.86~1.90(m,4H),2.81(s,12H),4.29(t, $J=6.8$  Hz,4H),6.96(s,1H),8.30(s,1H);MS:465.21( $\text{M}+\text{H}^+$ )( $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_2$ ,FW 464);元素分析(按  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_2$  计算值)/%:N 6.02(6.03),C 51.53(51.72),H 7.48(7.76)。

化合物 2d: mp 159~160 ℃;IR(KBr), $\sigma/\text{cm}^{-1}$ :966,1163,1207,1386,1461,1558,1595,2895,2953,3097,3125; $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,Acetone- $\text{d}_6$ ), $\delta$ :0.99(d, $J=6.4$  Hz,12H),1.75~1.80(m,4H),1.90~1.94(m,2H),2.83(s,12H),4.14(t, $J=6.8$  Hz,4H),6.51(s,1H),8.40(s,1H);MS:465.21( $\text{M}+\text{H}^+$ )( $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_2$ ,FW 464);元素分析(按  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_2$  计算值)/%:N 5.90(6.03),C 51.79(51.72),H 7.63(7.76)。

1.3 萃取实验

以二氯甲烷为溶剂,分别将化合物 2a~2d 配成  $6.0\times 10^{-4}$  mol/L 的溶液,用二次蒸馏水配制浓度  $6.0\times 10^{-3}$  mol/L 的各金属盐溶液,萃取实验时稀释 10 倍。移取萃取剂的二氯甲烷溶液和金属盐溶液各 10 mL( $c(\text{配体})=c(\text{金属离子})=6.0\times 10^{-4}$  mol/L)于 50 mL 锥形瓶中,在振荡器上剧烈振荡 7 h。分液,用原子吸收法分别测萃取前后水相金属浓度,计算萃取率。原子吸收光谱的测定条件列于表 1。

表 1 原子吸收光谱的测定条件  
Table 1 Experimental conditions of atomic absorption spectrometry

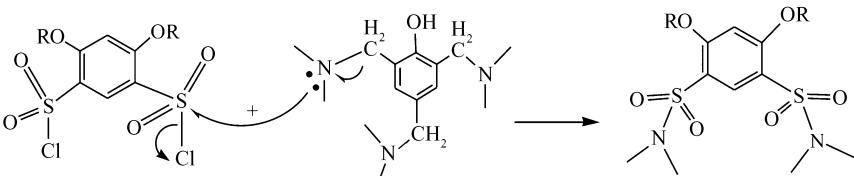
Metal ion	Lamp current/mA	$\lambda/\text{nm}$	Slit width/nm	Metal ion	Lamp current/mA	$\lambda/\text{nm}$	Slit width/nm
$\text{Zn}^{2+}$	8	213.9	0.7	$\text{Cd}^{2+}$	8	228.8	0.7
$\text{Ca}^{2+}$	10	422.7	0.7	$\text{Mn}^{2+}$	10	279.5	0.2
$\text{Pb}^{2+}$	10	283.3	0.7	$\text{Co}^{2+}$	12	240.7	0.2
$\text{Cu}^{2+}$	6	324.8	0.7	$\text{Ni}^{2+}$	12	232.0	0.2
$\text{Fe}^{3+}$	12	248.3	0.2	$\text{Cr}^{3+}$	10	357.9	0.7

2 结果与讨论

2.1 合成反应溶剂对产物收率的影响和可能的反应机理

用二氯甲烷为溶剂,化合物 2a~2d 产率分别为 56.2%、34.4%、52.9% 和 38.3%;用丙酮为溶剂收率分别为 45.7%、39.2%、40.3% 和 37.5%,表明在二氯甲烷中反应产物收率相对较高,而在丙酮中反应速率较大。

反应的可能机理如 Scheme 2 所示。这几个反应速率是很大的,看到无色溶液很快生成大量白色不溶物,白色固体过滤后溶乙醇中,点板甲醇展开,未发现有芳环产物。在处理反应产物时,也试图找到叔胺脱掉氮烷基的产物,但滤液点板只有一个点,是目标产物。由此推测叔胺脱掉氮烷基后成盐的可能性较大。这类反应的可能机理是反应物叔胺有一个较弱的 C—N 键,在反应中易断裂,生成更稳定的结构,如此反应中更稳定的结构为苺基结构。



Scheme 2 Proposed synthetic mechanism of aromatic sulfonamides

2.2 目标化合物的波谱表征

目标化合物的结构用 IR、<sup>1</sup>H NMR、元素分析和 MS 等进行了确证,以化合物 2b 为例说明如下:化合物 2b 的 IR 谱中, 3004 ~ 3125 cm<sup>-1</sup> 的多个较弱的吸收峰是苯环 C—H 键伸缩振动谱带; 2958 ~ 2935 cm<sup>-1</sup> 出现的多个较强的吸收峰是烷基中 C—H 键的伸缩振动谱带; 1597、1560 和 1467 cm<sup>-1</sup> 是苯环的骨架振动谱带; 1431 和 1387 cm<sup>-1</sup> 吸收峰是烷基中 C—H 键的弯曲振动谱带; 1337 和 1286 cm<sup>-1</sup> 是 S=O 的伸缩振动谱带; 963 ~ 1210 cm<sup>-1</sup> 出现的吸收峰是 N—C、C—S 和 S—N 键的伸缩振动谱带; 苯环 C—H 键的面外弯曲振动谱带出现在 700 ~ 819 cm<sup>-1</sup>。<sup>1</sup>H NMR 中共出现 7 组峰: 高场区出现的 5 组峰: 烷氧基上的 4 种氢的化学位移依次是 δ 1.00、1.53 ~ 1.59、1.85 ~ 1.89、4.11 和氮甲基上的氢的化学位移 δ 2.83; 低场区出现的 2 组单峰由苯环上的 2 个氢产生, 苯环上与氧原子较近的氢化学位移是 δ 8.40, 位移移向低场是因为受电负性较大的 O 原子和苯环的去屏蔽效应的影响。化合物 2b 的质谱中出现了分子离子加一个氢的峰, 它的荷质比为 437.18。元素分析计算值 (C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>): N 6.42, C 49.54, H 7.34 与实测值 N 6.36, C 49.72, H 7.19 吻合。由此可知, 化合物 2b 具有预期的结构。其它目标化合物具有相同的波谱特点, 表明化合物的分子结构与预期一致。

2.3 对金属离子的萃取性能

芳香磺酰胺类化合物 2a ~ 2d 对 10 种金属离子<sup>[9]</sup>的萃取率列于表 2。从表 2 可以看出, 这些化合物对 Ca<sup>2+</sup> 的萃取率均最大。化合物 2a ~ 2d 烷氧基部分是不相同的, 它们的芳环单元及桥联部分是相同的, 因此, 芳环围成的半敞开空腔的大小应该接近, 这决定了它们对不同金属的萃取能力是相近的。与 4 个化合物配合较好的是 Ca<sup>2+</sup>, 它的半径是 0.173 nm, 是较大的离子。这说明 Ca<sup>2+</sup> 半径的大小和半敞开空腔的大小是匹配的。这 4 种化合物在氯仿、二氯甲烷和乙酸乙酯中溶解度均比较好, 因此, 在这些溶剂中均表现了良好的萃取性能。

表 2 磺酰胺类化合物 2a ~ 2d 对金属离子的萃取性能

Table 2 The extraction capabilities of sulfonamide 2a ~ 2d toward metal cations

Metal ion	R/nm	Extracted percentage/%			
		2a	2b	2c	2d
Zn <sup>2+</sup>	0.145	5.76	8.71	—	6.38
Ca <sup>2+</sup>	0.173	59.34	76.51	80.00	46.99
Pb <sup>2+</sup>	0.181	1.23	4.69	—	2.35
Cu <sup>2+</sup>	0.132	6.98	8.76	4.68	9.82
Fe <sup>3+</sup>	0.126	5.79	8.62	1.99	0.36
Cd <sup>2+</sup>	0.152	6.35	4.67	3.01	8.69
Mn <sup>2+</sup>	0.126	0.18	5.36	7.37	9.01
Co <sup>2+</sup>	0.126	3.21	5.64	8.69	7.31
Ni <sup>2+</sup>	0.128	2.59	4.92	0.35	6.57
Cr <sup>3+</sup>	0.128	3.46	10.60	5.29	7.16

3 结 论

以二烷氧基苯基二磺酰氯和叔胺反应合成了 N,N-二取代磺酰胺, 测定了它们对金属离子的萃取性

能。证明新合成制备 *N,N*-二取代磺酰胺类化合物的简单易行的方法,合成3个新的 *N,N*-二取代磺酰胺类化合物。分别用二氯甲烷和丙酮作溶剂,发现在二氯甲烷中产率较高,丙酮中反应速率较大。氧原子和硫原子的参与配位增强了它们萃取金属离子能力。它们对钙离子的良好萃取性能可应用于钙离子的识别。磺胺和磺酰胺类化合物有良好的药用价值,期望将合成的磺酰胺类化合物应用于生物活性实验。

### 参 考 文 献

- [1] Ummuhan O O, Pinar G, Ertan S, *et al.* Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of New Sulfonamide Derivatives and Their Nickel( II ), Cobalt( II ) Complexes[J]. *Inorg Chim Acta*, 2009, **36**(8):2613-2618.
- [2] YANG Dacheng, YAN Jufang, SONG Xiaoli, *et al.* Synthesis and Preliminary Evaluation of Antidiabetic Activity of 4-[3-(4-Bromophenyl)-3-oxo-1-arylpropylamino]benzenesulfonamide[J]. *Acta Chim Sin*, 2010, **68**(6):515-522 (in Chinese). 杨大成, 晏菊芳, 宋小礼, 等. 4-[3-(4-溴苯基)-3-氧代-1-芳基丙氨基]苯磺酰胺的合成与抗糖尿病活性的初步研究[J]. 化学学报, 2010, **68**(6):515-522.
- [3] JIANG Lin, LI Changcheng, JIA Lisheng, *et al.* Synthesis, Structure and Herbicidal Activity of *N*-(6-Chloropyrid-3-yl) carbonyl-2-substituted Arylsulfonamides[J]. *Chinese J Org Chem*, 2006, **26**(2):203-206 (in Chinese). 姜林, 李长城, 贾立生, 等. *N*-羰基-2-取代芳基磺酰胺的合成、结构及除草活性研究[J]. 有机化学, 2006, **26**(2):203-206.
- [4] ZHANG Wei, ZHAO Defeng. A Study on the Process for Synthesizing Sulfonamide Containing Two Naphthalene Rings[J]. *Dyestuffs Color*, 2005, **42**(3):54-56 (in Chinese). 张伟, 赵德丰. 含双萘环磺酰胺的合成工艺研究[J]. 染料与染色, 2005, **42**(3):54-56.
- [5] Alvarez-Builla J, Vaquero J J, Garcia Navio J L, *et al.* 1, 5-Bis-( *N,N*-diethyl-*N*-benzyl Ammonium ) Diethylether, Dichloride (BBDE Cl). A Novel Bisammonium Salt as Phase Transfer Catalyst[J]. *Tetrahedron*, 1990, **46**:967-978.
- [6] SHI Deqing, LIU Junan, LIU Xiaopeng, *et al.* Synthesis of 4-Aryloxyacetamido( propionamido ) Benzene-sulfonamides and Their Herbicidal Activity[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2003, **20**(2):130-133 (in Chinese). 石德清, 刘军安, 刘小鹏, 等. 4-芳氧乙(丙)酰氨基苯磺酰胺的合成与除草活性[J]. 应用化学, 2003, **20**(2):130-133.
- [7] WANG Wenge, ZHANG Dechun, YUAN Xing. One-Pot Synthesis and Characterization of 4,6-Bis-(3-methylbutyloxy)-benzene-1,3-disulfonic Acid Bis-Dimethylamide[J]. *Tianjin Chem Ind*, 2011, **25**(5):27-28 (in Chinese). 王文革, 张德春, 袁杏. 4,6-二异戊氧基-1,3-二磺酰二甲基胺的一锅合成[J]. 天津化工, 2011, **25**(5):27-28.
- [8] He L, An Y, Yuan L H, *et al.* Macrocyclic Aromatic Tetrasulfonamides with a Stable Cone Conformation[J]. *Chem Commun*, 2005, **30**:3788-3790.
- [9] YE Danian, AI Desheng, ZENG Rongshu. Quantitative Relationship of Metallic Radius, Cation Radius and Electric Configuration[J]. *Sci China(Ser B)*, 1999, **29**(4):303-310 (in Chinese). 叶大年, 艾德生, 曾荣树. 金属半径和阳离子半径与电子构型的定量关系[J]. 中国科学(B辑), 1999, **29**(4):303-310.

## Synthesis and Extraction Properties Toward Metal Cations of 4,6-Dialkoxy-benzene-1,3-disulfonic Acid Bis-dimethylamide

WANG Wenge, ZHANG Dechun, XIE Heping, HE Xiaomei\*

(Department of Materials & Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China)

**Abstract** *N,N*-disubstituted sulfonamide between sulfonyl chlorides and tertiary amines was discovered. Four aromatic sulfonamides were synthesized in dichloromethane or acetone by using 4,6-dialkoxy-benzene-1,3-disulfonyl dichlorides and 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol as the starting materials. The purified products were characterized by IR, <sup>1</sup>H NMR, elemental analysis and MS. Aromatic sulfonamides were then applied as the extraction reagents for Ca<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and some transition metal cations. The primary results showed that the aromatic sulfonamides have better extraction capability for Ca<sup>2+</sup>.

**Keywords** synthesis, selective extraction, dialkoxybenzene disulfonic acid bis-dialkylamide, sulfonamide