

## 2,6-萘二硫酚的合成及表征

于景华 杜洪光 郭洪猷  
(北京化工大学理学院, 北京 100029)

**摘要:** 文中以 2,6-萘二磺酸钠为原料,成功地合成了 2,6-萘二硫酚。研究了原料配比、反应时间、试剂纯度、氯化氢流量等因素对产率的影响。研究发现,合成中间产物 2,6-萘二磺酰氯的最佳温度为 110 °C;合成目标产物 2,6-萘二硫酚时,最佳反应温度为 70 °C,反应自始至终通入氯化氢,可以使产物的收率达 80% 以上。产物结构通过 IR, <sup>1</sup>H-NMR 和元素分析表征。

**关键词:** 2,6-萘二磺酸钠; 2,6-萘二硫酚; 合成; 表征  
**中图分类号:** O625.7

硫酚是一种有应用价值的有机硫化物<sup>[1]</sup>,双硫酚作为精细化工中间体及合成材料单体<sup>[2]</sup>,刚性骨架的萘环为构筑多维框架提供了支撑;作为独立的基团巯基为氢键的形成提供了条件<sup>[3]</sup>。传统的合成方法利用 SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、Zn 粉及 Zn-Hg 齐为催化剂,产率低,而且 Zn-Hg 齐方法有大量汞残渣析出,对环境造成污染<sup>[4-6]</sup>。虽然对 1,5-萘二硫酚的合成方法的改进曾经有报道<sup>[7-8]</sup>,但用本文方法来合成 2,6-萘二硫酚鲜见研究报道。

本文利用廉价原料,合成 2,6-萘二硫酚,工艺条件简单,易于操作,污染低,产率高。

### 1 实验部分

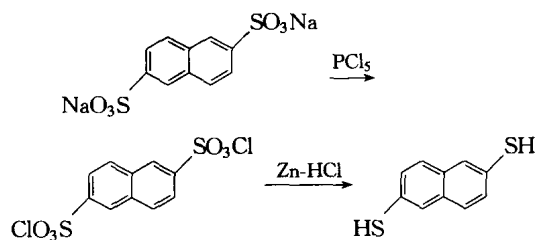
#### 1.1 实验原料和仪器

2,6-萘二磺酸钠,工业纯,南通柏盛化工有限公司;五氯化磷,化学纯,陇西化工厂;氯苯,分析纯,北京红星化工厂;锌粉,分析纯,天津试剂公司;浓盐酸,北京红星化工厂。

元素分析仪为 Elementar vario EL,红外光谱仪为 Thermo Nicolet AVATAR 330 FT-IR,核磁共振仪为 Bruker Av 600 MHz。

#### 1.2 合成反应

2,6-萘二硫酚的合成分为两步完成。



**1.2.1 2,6-萘二磺酰氯的合成** 取烘干的 2,6-萘二磺酸钠 33.2 g (0.1 mol)、五氯化磷 52.1 g (0.25 mol) 和 200 mL 氯苯,加入到 500 mL 三口瓶中,搅拌,加热 110 °C 时,有三氯化磷生成,边反应边蒸出,蒸出三氯化磷后,拆除蒸出装置,继续反应 2.5 h,温度控制在 110 °C。反应完成后,蒸出大部分氯苯。冷却,析出白色晶体,白色晶体用 90 mL 水和 200 mL 三氯甲烷回流 40 min,稍冷后,抽滤掉不溶的固体杂质,分去水层,蒸出大部分三氯甲烷,冷却,得到白色晶体 19.6 g,产率 60.2%。

**1.2.2 2,6-萘二硫酚的合成** 取 2,6-萘二磺酰氯 4.6 g (0.014 mol)、35.0 g (0.53 mol) 锌粉、100 mL 无水乙醇、150 mL 苯于四口瓶中,搅拌升温至 70 °C 时,开始滴加 36% 的浓盐酸,同时通入氯化氢气体<sup>[9]</sup>,反应始终在氯化氢氛围中进行。反应中期,提高通入氯化氢的速度,共滴加 110 mL 浓盐酸,滴加时间约需 2 h;再继续回流 1.5 h。冷却后,抽滤掉未反应的锌粉,分去水层,水层用苯萃取 3 次,合并有机层,用 10% 氢氧化钠水溶液萃取,使 2,6-萘二硫酚转化成溶于水的钠盐,分去有机层,水层在冷却条件下,用浓盐酸中和至弱酸性 pH = 5~6。抽滤,真空干燥得到白色粉末 2.4 g,产率 88.6%。

收稿日期: 2004-09-02

基金项目: 分子动态与稳态国家重点实验室开发基金项目 (200401)

第一作者: 女,1964 年生,讲师,硕士

E-mail: guohy@mail.buct.edu.cn

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物的表征

产物进行了元素分析、IR(溴化钾)和<sup>1</sup>H-NMR(氘代丙酮)分析及熔点的测定,见表1,图1,2。

表1 产物的元素分析

	w (C)	w (H)	w (S)
理论	62.50	4.17	33.33
实验	62.36	4.49	33.13

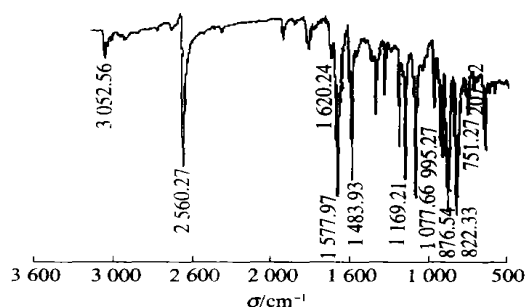


图1 2,6-萘二硫酚的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of 2,6-naphthledithiol

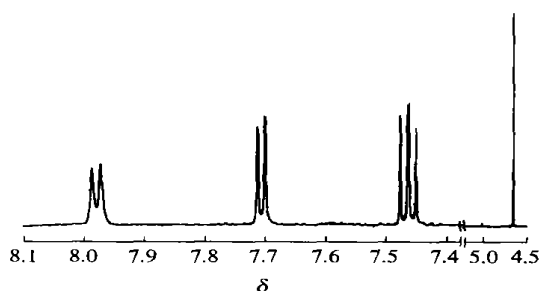


图2 2,6-萘二硫酚的<sup>1</sup>H-NMR

Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectra of 2,6-naphthledithiol

2,6-萘二硫酚的 IR (cm<sup>-1</sup>): 3052.56, 2560.27, 1620.24, 1577.97, 1433.99, 1163.21, 1077.66, 995.27, 876.54, 751.27。

2,6-萘二硫酚的<sup>1</sup>H-NMR 4.569, 7.988, 7.974, 7.714, 7.702, 7.477, 7.465, 7.463。

通过元素分析可以看出理论值与实验值相符,合成的2,6-萘二硫酚的熔点为197.5 (文献值<sup>[5]</sup>为196~199),红外光谱分析和化学位移进一步证明所合成的化合物为2,6-萘二硫酚。

### 2.2 反应条件对合成目标产物的影响

#### 2.2.1 温度的影响 合成中间体 2,6-萘二磺酰

氯,温度太低氯苯不能很好地溶解五氯化磷,副产物三氯氧磷蒸不出来,使反应的可逆性增大,产率降低;温度太高氯苯挥发,溶剂减少,使反应不能很好的保持回流状态,产率降低,而且氯苯污染环境;在110 时,得到了较好的效果,见表2。

表2 温度对2,6-萘二磺酰氯产率的影响

温度/	产率/ %	温度/	产率/ %
85	47.3	110	60.2
100	53.1	130	54.5

合成目标产物2,6-萘二硫酚温度有较大影响,温度太低反应速度慢;温度太高,溶剂挥发的较多,反应物不能很好的溶解,会使产率减低,反应最佳温度是70,见表3。

表3 温度对2,6-萘二硫酚产率的影响

温度/	产率/ %	温度/	产率/ %
60	54.2	80	32.6
70	88.6	90	21.3

2.2.2 盐酸的浓度对产率的影响 通入氯化氢的时间长短对目标产物的产率有影响。反应开始0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 h时,开始通入氯化氢至反应结束,产率分别为(%)81.3, 78.2, 76.1, 74.3, 73.4,如果反应到中期时提高通入氯化氢的速度,产率也会提高至88.6%,因为还原反应达到峰值,要保持足够大的酸度,为了提高反应物盐酸的浓度,本实验采用滴加浓盐酸的同时,通入氯化氢的方法。如果反应始终不通入氯化氢,不但产率低,而且产物的纯度受影响,有一部分硫酚被氧化,通入氯化氢在提高酸度的同时,也起到了保护气的作用。

实验表明,反应温度、盐酸的浓度和锌粉的纯度对产率有较大的影响,特别是由2,6-萘二磺酰氯合成2,6-萘二硫酚时,始终通入氯化氢气体,可以较大提高2,6-萘二硫酚的产率。

### 参 考 文 献

- [1] Barry M Trost, Robert A Kunz. New synthetic reactions—A convenient approach to methyl-3-Oxo-4-Pentenoate[J]. J Org Chem, 1974, 39(17): 2648 - 2650

- [2] 孟跃中, 陈克, 张耀谋, 等. 芳香双硫酚合成方法[J]. 科技开发动态, 2003(2): 40
- [3] 杨如义, 郑能武, 许海涛, 等. 配位聚合物  $[\text{Nd}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  的单晶结构[J]. 科学通报, 2000, 47(20): 1456 - 1459
- [4] Lisitsyn V N, Kukalenko L S, Tsatsakis A M. Synthesis and some reaction of 2, 7-and 2, 6-naphthlene bis-thioacetic acids[J]. Zh Org Khim, 1985, 21(1): 161 - 164
- [5] Rule Mark, Tanner James Thomas. Process for preparation of aromatic thiols[P]. USA, 9323369. 1993-11-25
- [6] Rule Mark, Tanner James Thomas. Process for preparation of aromatic thiols from aromatic halides and thiourea[P]. USA, 5338866. 1994-08-16
- [7] Stepanov B I, Rodionov V Ya, Andreeva M A, et al. Synthesis of 1, 5-disubstituted sulfur-containing naphene derivative [J]. Izv Vyssh Ucheb Zaved Khim Khim Tekhnol, 1974, 17(5): 773 - 774
- [8] 阎圣刚, 王之键, 贾卫民. 1, 5-萘二硫醇的合成[J]. 化学试剂, 2000, 22(4): 239
- [9] 谢如刚, 田宝芝, 秦圣英, 等. 有机合成试剂制备手册[M]. 成都: 四川大学出版社, 1988, 262 - 263

## Synthesis and characterization of 2,6-naphthalenedithiol

YU Jing-hua DU Hong-guang GUO Hong-you

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A new synthetic approach to 2,6-naphthalenedithiol was reported. Sodium 2,6-naphthalenedisulfonate were used as reactants. The effects of the molar ratio of material, reaction temperature, refluxing time, purity of the reagent and the discharge of hydrochloride were investigated. Results show that 2,6-naphthalenedisulfonyl chloride is obtained when the reaction temperature is 110 °C and that 2,6-naphthalenedithiol can be well-obtained under following optimized conditions i. e. the reaction temperature of 70 °C and releasing hydrochloride from beginning to end, with the yield of more than 80%. The structure of 2,6-naphthalenedithiol was characterized by IR,  $^1\text{H-NMR}$  spectrum and elementary analysis.

**Key words:** sodium 2,6-naphthalenedisulfonate; 2,6-naphthalenedithiol; synthesis; characterization

(责任编辑 曾宪玉)

(上接第 88 页)

## Molecular dynamics simulation of structural properties of liquid $\text{Al}_2\text{O}_3$

XIE Jia DENG Jie SHI Hong-yun

(Department of Chemistry, Guizhou University, Guiyang Guiyang 550025, China)

**Abstract:** The structural properties of the liquid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and the effects of temperatures and pressure on them were investigated by means of the molecular dynamics (MD) technique. The simulated results of the partial pair-distribution functions, average coordination numbers, bond-lengths and the bond-angle distributions were compared with their experimental values, and it is found that the simulated results by MD are in more agreeable to them than that given by the previously simulations. The bond-valence technique provided us a further validation to our simulated results. In the liquid state there is a short-range order dominated by a somewhat distorted  $\text{AlO}_4^{5-}$  tetrahedron, and most of these tetrahedra are connected by an oxygen atom which links three tetrahedra to each other. In the studied range, the structures of the liquid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do not change with temperature and pressure.

**Key words:** liquid  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; molecular dynamics simulation; structural information

(责任编辑 曾宪玉)