

А. Д. Гребенюк, Л. В. Зотова, А. К. Ташмухамедова

## СУЛЬФИРОВАНИЕ БЕНЗОКРАУН-ЭФИРОВ СУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Разработан новый метод сульфирования бензокраун-эфиров сульфатом калия в полифосфорной кислоте. Реакции идут самопроизвольно с высокими выходами сульфокислот.

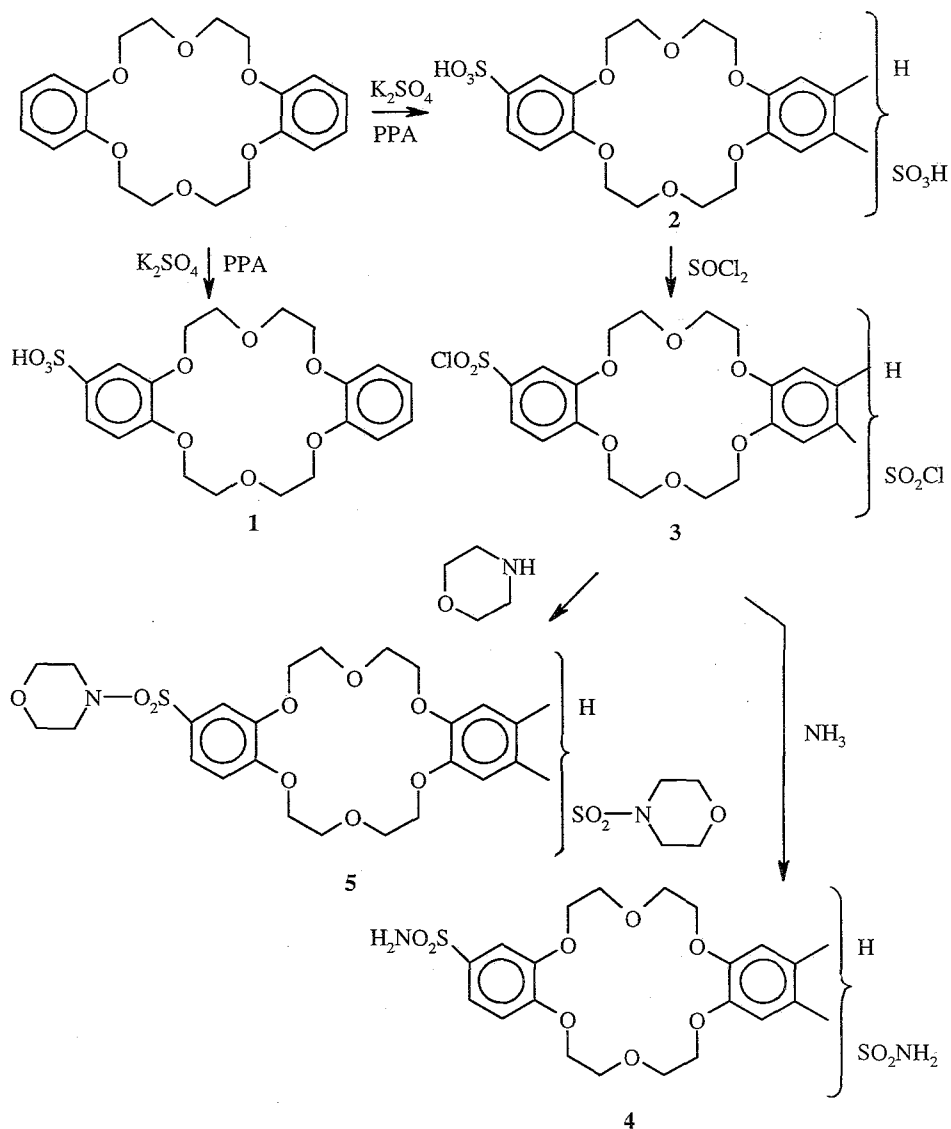
**Ключевые слова:** бензокраун-эфиры, полифосфорная кислота, сульфат калия, сульфирование.

Сульфирование бензокраун-эфиров мало изучено. Впервые сульфирование дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) проведено Педерсеном действием серной кислоты в смеси хлороформ–ледяная уксусная кислота–уксусный ангидрид [1]. Дибензо-18-краун-6-дисульфокислота была получена в виде гидрата. Сульфированием бензо-15-краун-5 (Б15К5) концентрированной серной кислотой выделена натриевая соль бензо-15-краун-5-сульфокислоты [2]. Описано сульфохлорирование бензокраун-эфиров хлорсульфоновой кислотой [3].

Продолжая изучение электрофильных реакций бензокраун-эфиров (БКЭ) в полифосфорной кислоте (ПФК) [4] и используя в качестве источников электрофильных реагентов анионы различных солей, мы провели сульфирование БКЭ сульфатом калия в ПФК по методу [5] и разработали новый способ получения сульфокислот бензокраун-эфиров. Эта реакция бензокраун-эфиров отличается от подобной реакции простых ароматических соединений. В условиях [5] при мольном соотношении БКЭ:K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2:1 и температуре 130 °С в реакции с ДБ18К6 происходило осмоление, а при 100–115 °С вместо сульфона получалась 4'-дibenзо-18-краун-6-сульфокислота (**1**). Показано, что реакция идет и при эквимольном соотношении реагентов и не только при нагревании, но и при комнатной температуре. Все изученные БКЭ с избытком сульфата калия реагируют количественно; реакция сопровождается выделением тепла. Сульфогруппа вступает в положение 4'' моно-БКЭ и в положения ди-БКЭ 4',4'' и/или 4',5''. Строение полученных сульфокислот доказано химическими и спектральными методами.

Относительную реакционную способность БКЭ оценивали по времени исчезновения исходного БКЭ из реакционной смеси с помощью ТСХ. Б15К5 оказался в два раза активнее, чем Б12К4, а ДБ18К6 – в 1.5 раза активнее, чем ДБ24К8. Таким образом, несмотря на структурное сходство изученных соединений, бензольные ядра в них проявляют различную реакционную способность в зависимости от размера макроцикла.

Продуктами сульфирования ДБ18К6 являются 4'-сульфокислота **1** и 4',4'' (5'')-дисульфокислота **2**. Моносульфокислота **1**, плохо растворимая в воде, выпадала из кислого раствора после разбавления реакционной смеси водой. Очищенная перекристаллизацией из этилового спирта, она не давала качественной реакции на калий и плавилась при 192–198 °С.



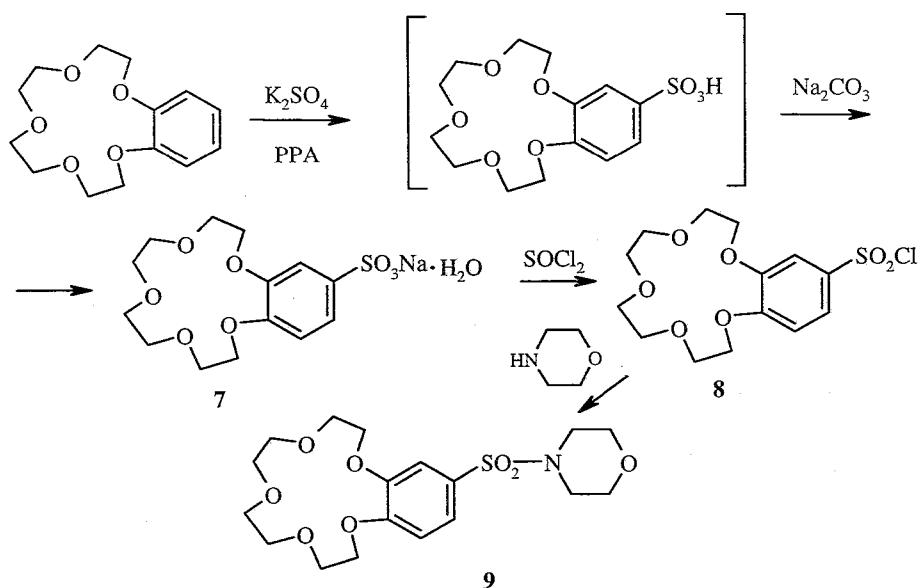
Дисульфокислота **2** представляла собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде; после обработки этиловым спиртом, подкисленным HCl, она плавилась при 248–252 °С. Такая обработка продукта сульфирования подкисленным спиртом необходима для осаждения катионов натрия и калия, которые захватываются продуктом из реагента и соды, используемой для частичной нейтрализации кислого раствора. Водный раствор дисульфокислоты **2** имел кислую реакцию и активно выделял  $\text{CO}_2$  из карбонатов. Полученный из нее дисульфохлорид **3** превращали в диамид **4** и диморфолид **5**. Продукт сульфирования ДБ24К8 **6** также представлял собой белое кристаллическое вещество, которое после обработки подкисленным спиртом плавилось при 197–203 °С. Его водный раствор имел кислую реакцию и выделял  $\text{CO}_2$  из карбонатов.

## Характеристики синтезированных соединений

Со- еди- не- ние	Брутто- формула	Найдено S, % Вычислено S, %	Т. пл., °С	Спектры ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д., КССВ, $J$ (Гц)	Лит.	Вы- ход, %
1	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{S}$	$\frac{6.9}{7.3}$	192–198	7.18 (1H, д, $J = 6$ , ArH(5')); 7.13 (1H, д, $J = 2$ , ArH(3')); 6.92 (4H, с, ArH(3'', 4'', 5'', 6'')); 6.87 (1H, д, $J = 6$ , ArH(6')); 3.96–4.39 (8H, м, $\alpha$ -OCH <sub>2</sub> ); 3.68–3.96 (8H, м, $\beta$ -OCH <sub>2</sub> )*		87
2	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		248–252	7.49 (2H, д, $J = 8.6$ , ArH(5', 5''(4''))); 7.40 (2H, с, ArH(3', 3''(6''))); 7.08 (2H, д, д, $^1J = 8$ , $^2J = 2$ , ArH(6', 6''(3''))); 4.02–4.40 (8H, м, $\alpha$ -OCH <sub>2</sub> ); 3.70–4.02 (8H, м, $\beta$ -OCH <sub>2</sub> )* <sup>2</sup>	[1]	100
3	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$		155–160		[3]	37
4	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$		242–250		[3]	25
5	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}_2$		112–114			40
6	$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{14}\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\frac{9.2}{9.9}$	197–203	7.50 (2H, д, $J = 7.5$ , ArH(5', 5''(4''))); 7.46 (2H, с, ArH(3', 3''(6''))); 7.10 (2H, д, $J = 7.5$ , ArH(6', 6''(3''))); 4.10–4.45 (8H, м, $\alpha$ -OCH <sub>2</sub> ); 3.87–4.10 (8H, м, $\beta$ -OCH <sub>2</sub> ); 3.85 (8H, с, $\alpha$ -OCH <sub>2</sub> )* <sup>2</sup>		80
7	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{SNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$		253–256	7.54 (1H, д, д, $^1J = 8$ , $^2J = 2$ , ArH(5')); 7.45 (1H, с, ArH(3')); 7.14 (1H, д, $J = 8$ , ArH(6')); 4.10–4.38 (4H, м, $\alpha$ -OCH <sub>2</sub> ); 3.86–4.00 (4H, м, $\beta$ -OCH <sub>2</sub> ); 3.76 (8H, с, $\gamma$ - и $\delta$ -OCH <sub>2</sub> )* <sup>2</sup>	[2, 6]	91
8	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{ClO}_7\text{S}$		72–77		[2]	25
9	$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_8\text{S}$		134–136	7.27 (1H, д, д, $^1J = 8$ , $^2J = 2$ , ArH(5')); 7.13 (1H, д, $J = 2$ , ArH(3')); 6.88 (1H, д, $J = 7$ , ArH(6')); 3.99–4.20 (4H, м, $\alpha$ -OCH <sub>2</sub> ); 3.76–3.99 (4H, м, $\beta$ -OCH <sub>2</sub> ); 3.69 (8H, с, $\gamma$ - и $\delta$ -OCH <sub>2</sub> ); 2.80–2.98 (8H, м, CH <sub>2</sub> )* <sup>3</sup>		30
10	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\frac{8.6}{9.3}$	271–272	7.6 (1H, с, ArH(3')); 7.55 (1H, д, д, $^1J = 7.5$ , $^2J = 2.5$ , ArH(5')); 7.28 (1H, д, $J = 7.5$ , ArH(6')); 4.27–4.45 (4H, м, $\alpha$ -OCH <sub>2</sub> ); 3.82–4.00 (4H, м, $\beta$ -OCH <sub>2</sub> ); 3.77 (4H, с, $\gamma$ -OCH <sub>2</sub> )* <sup>2</sup>		76

\* Спектр снят в ДМСО-d<sub>6</sub>.\*<sup>2</sup> В D<sub>2</sub>O.\*<sup>3</sup> В CDCl<sub>3</sub>.

Продукт сульфирования Б15К5 до и после обработки подкисленным спиртом не выделял  $\text{CO}_2$  из водного раствора соды и его водный раствор имел рН 5–6. При медленной кристаллизации из этилового спирта выпадали хорошо образованные кристаллы (т. пл. 253–256 °С), анализ которых методом РСА [6] показал, что полученное вещество представляет собой моногидрат натриевой соли 4'-бензо-15-краун-5-сульфокислоты (7). Две молекулы этой соли в кристалле взаимно координированы таким образом, что полиэфирная часть каждой молекулы служит лигандом для катиона натрия другой молекулы. Ионы натрия располагаются в центре макроцикла и координируются всеми атомами кислорода макроцикла одной молекулы сульфокислоты и атомом кислорода группы  $\text{SO}_3^-$  другой молекулы. Этот продукт не тождествен соли, описанной в работе [2], т. пл. которой >280 °С. Полученный из кислоты 7 сульфохлорид 8 далее превращали в морфолид 9:



Продукт сульфирования Б12К4 до и после обработки подкисленным спиртом имел нейтральную реакцию водного раствора, не выделял  $\text{CO}_2$  из карбонатов и плавился при 271–272 °С.

По данным элементного анализа, он является моногидратом натриевой соли 4'-бензо-12-краун-4-сульфокислоты (10).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  сняты на приборе BS-567 Tesla, внутренний стандарт ГМДС. Анализы проведены на анализаторе фирмы Carlo-Erba EA-1108. Для ТСХ использовали оксид алюминия марки "для хроматографии".

**Общая методика сульфирования бензокраун-эфиров сульфатом калия в ПФК.** Смесь БКЭ и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  растирают и добавляют к ПФК при энергичном перемешивании. Используют следующие соотношения реагентов БКЭ: $\text{K}_2\text{SO}_4$  (моль) и БКЭ:ПФК (вес.): для получения соединения 1 – 1 : 1 и 1 : 10; для получения дисульфокислот 2 и 6 – 1 : 4 и 1 : 20; для получения сульфокислот 7 и 10 – 1 : 2 и 1 : 10.

Реакционная смесь разогревается до 40–50 °С, и реакция заканчивается в течение 1.5–4 ч. Ход реакции контролируют ТСХ (гексан–ацетон, 2:1). Окончание реакции определяют по исчезновению исходного БКЭ. Реакционную смесь разбавляют водой. Выпавший плох

растворимый в воде осадок сульфокислоты **1** отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этилового спирта. В случае образования хорошо растворимых в воде продуктов сульфирования **2**, **6**, **7** и **10** реакционную смесь частично нейтрализуют кристаллической содой до pH 2–3. При этом выделяется масло, которое растворяют при нагревании в спирте. Осадок неорганических солей отфильтровывают. При охлаждении спиртовых растворов из них выпадают хорошо образованные кристаллы, которые дают положительную качественную реакцию на катион натрия. Поэтому продукт реакции перекристаллизовывают из спирта, насыщенного HCl. Плохо растворимый в горячем спирте NaCl отфильтровывают. Такую обработку повторяют несколько раз. В таблице приведены характеристики полученных соединений.

**4'-Дибензо-18-краун-6-сульфокислота (1).** Т. пл. 192–198 °С. Выход 87%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 7.18 (1H, д,  $J = 6$ , ArH(5')); 7.13 (1H, д,  $J = 2$ , ArH(3')); 6.92 (4H, с, ArH(3'',4'',5'',6'')); 6.87 (1H, д,  $J = 6$ , ArH(6')); 3.96–4.39 (8H, м,  $\alpha\text{-OCH}_2$ ); 3.68–3.96 (8H, м,  $\beta\text{-OCH}_2$ ).

**4',4''(5'')-Дибензо-18-краун-6-дисульфокислота (2).** Т. пл. 248–252 °С. Выход 100%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 7.49 (2H, д,  $J = 8.6$ , ArH(5',5''(4''))); 7.40 (2H, с, ArH(3',3''(6''))); 7.08 (2H, д, д,  $^1J = 8$ ,  $^2J = 2$ , ArH(6',6''(3''))); 4.02–4.40 (8H, м,  $\alpha\text{-OCH}_2$ ); 3.70–4.02 (8H, м,  $\beta\text{-OCH}_2$ ).

**4',4'',(5'')-Дибензо-24-краун-8-дисульфокислота (6).** Т. пл. 197–203 °С. Выход 80%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 7.50 (2H, д,  $J = 7.5$ , ArH(5',5''(4''))); 7.46 (2H, с, ArH(3',3''(6''))); 7.10 (2H, д,  $J = 7.5$ , ArH(6',6''(3''))); 4.10–4.45 (8H, м,  $\alpha\text{-OCH}_2$ ); 3.87–4.10 (8H, м,  $\beta\text{-OCH}_2$ ); 3.85 (8H, с,  $\gamma\text{-OCH}_2$ ).

**4'-Бензо-15-краун-5-сульфокислый натрий (7).** Т. пл. 253–256 °С. Выход 91%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 7.54 (1H, д, д,  $^1J = 8$ ,  $^2J = 2$ , ArH(5')); 7.45 (1H, с, ArH(3')); 7.14 (1H, д,  $J = 8$ , ArH(6')); 4.10–4.38 (4H, м,  $\alpha\text{-OCH}_2$ ); 3.86–4.00 (4H, м,  $\beta\text{-OCH}_2$ ); 3.76 (8H, с,  $\gamma$  и  $\delta\text{-OCH}_2$ ).

**4'-Бензо-12-краун-4-сульфокислый натрий (10).** Т. пл. 271–272 °С. Выход 76%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 7.6 (1H, с, ArH(3')); 7.55 (1H, д, д,  $^1J = 7.5$ ,  $^2J = 2.5$ , ArH(5')); 7.28 (1H, д,  $J = 7.5$ , ArH(6')); 4.27–4.45 (4H, м,  $\alpha\text{-OCH}_2$ ); 3.82–4.00 (4H, м,  $\beta\text{-OCH}_2$ ); 3.77 (4H, с,  $\gamma\text{-OCH}_2$ ).

**4',4''(5'')-Дибензо-18-краун-6-дисульфохлорид (3)** получают по методу [2], т. пл. 155–160 °С (лит. 158–163 °С). Выход 37%.

**4',4''(5'')-Дибензо-18-краун-6-дисульфамид (4)** получают по методу [3], т. пл. 242–250 °С (лит. [3] 250 °С). Выход 25%.

**4',4''(5'')-Дибензо-18-краун-6-дисульфоморфолид (5)** получают по методу [3], т. пл. 112–114 °С. Выход 40%.

**4'-Бензо-15-краун-5-сульфохлорид (8)** получают аналогично соединению **3**, т. пл. 72–77 °С (лит. [2] 78–82 °С). Выход 25%.

**4'-Бензо-15-краун-5-сульфоморфолид (9)** получают аналогично соединению **5**, т. пл. 134–136 °С. Выход 30%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.  $J$  (Гц): 7.27 (1H, д, д,  $^1J = 8$ ,  $^2J = 2$ , ArH(5')); 7.13 (1H, д,  $J = 2.11$ , ArH(3')); 6.88 (1H, д,  $J = 7$ , ArH(6')); 3.99–4.20 (4H, м,  $\alpha\text{-OCH}_2$ ); 3.76–3.99 (4H, м,  $\beta\text{-OCH}_2$ ); 3.69 (8H, с,  $\gamma$ - и  $\delta\text{-OCH}_2$ ); 2.80 (8H, м,  $\text{CH}_2$ ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. W. Gokel, S. H. Korzeniowski, in *Macrocyclic Polyethers Synthesis*, Springer Verlag, Berlin etc., 1982, 410.
2. S. Shinkai, T. Minami, J. Aszragi, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 503 (1985).
3. Л. Н. Марковский, Д. М. Рудкевич, В. М. Кальченко, *ЖОрХ*, **25**, 1995 (1989).
4. А. Д. Гребенюк, А. К. Ташмухамедова, *ДАН РУз*, № 6, 32 (1994).
5. S. Sastry, N. A. Kudav, *Indian J. Chem.*, **118**, 198 (1979).
6. З. Каримов, С. А. Талипов, Б. Т. Ибрагимов, А. К. Ташмухамедова, А. Д. Гребенюк, Т. Ф. Арипов, *Кристаллография*, **43**, 482 (1998).

Ташкентский государственный  
университет им. М. Улугбека,  
Ташкент 700174, Узбекистан  
e-mail: root@tsu.silk.org

Поступило в редакцию 02.08.99