

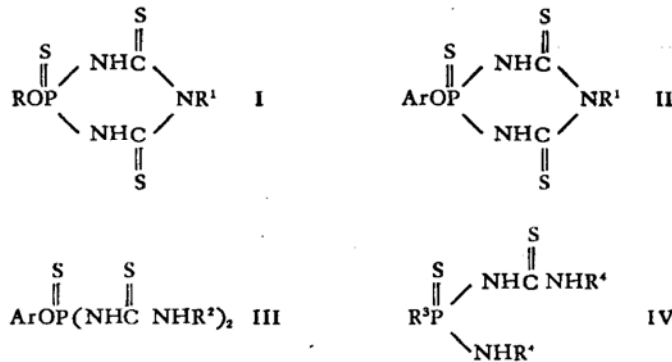
硫代磷(或磷)酰-双-异硫氰酸酯与胺加成反应的研究 II*

陈茹玉 胡式贤**

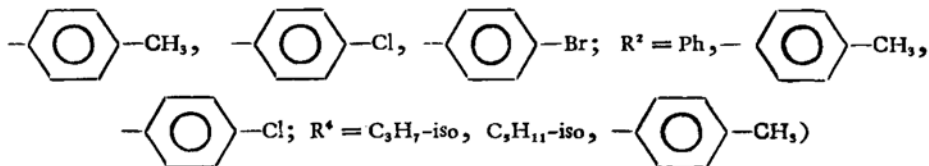
(南开大学元素有机化学研究所,天津)

摘 要

本文报道了硫代磷(或磷)酰-双-异硫氰酸酯与胺的反应,合成了通式为 I, II, III, IV 的四系列新的有机磷化合物,所有化合物的结构经



(其中: R = Et; Ar = Ph; R³ = Ph, C₆H₁₁; R¹ = Ph,



元素分析、红外吸收光谱和 ¹H 核磁共振谱证明,并且还以典型化合物为例,测定了其质谱或 X 光衍射,进一步确认了化合物的结构。

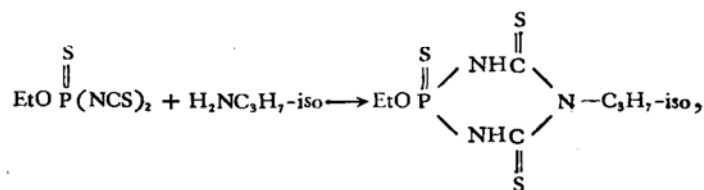
关于磷(或磷)酰-双-异硫氰酸酯与伯胺加成关环反应生成 2,4,6-三羰基-1,3,5, 2-三氮磷杂六环化合物,已有文献报道^[1,2],而硫代磷(或磷)酰-双-异硫氰酸酯与胺的反应,除文献[3]发表过的个别化合物外,却没有见过。为此,本文较为详细地讨论了该反应在不同条件下成环与不成环的情况,并对一些反应提出了可能的机理。

我们曾报道了异丙胺和乙氧基硫代磷酰-双-异硫氰酸酯反应,生成了环状化合物^[3]。

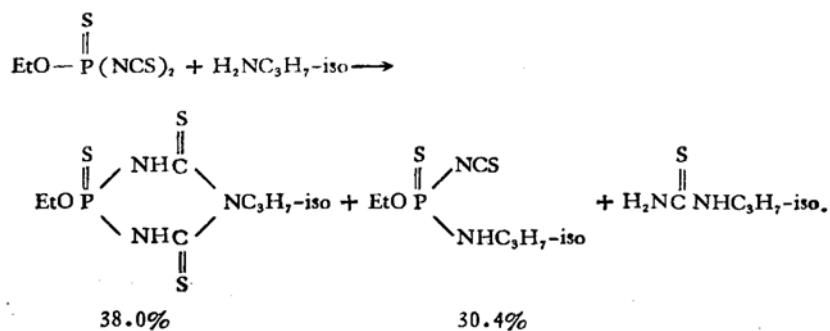
本文 1985 年 5 月 22 日收到,1986 年 12 月 12 日收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

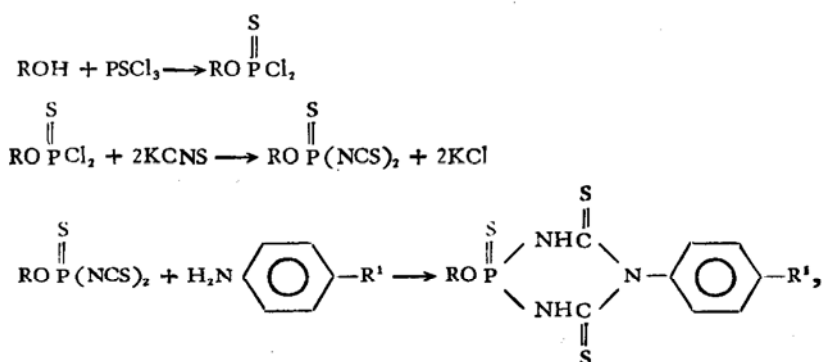
** 胡式贤同志博士论文的一部分。



反应的产率很低,进一步的研究表明,它只是下述反应产物的一部分:



若在低温下以甲苯为溶剂,用芳胺与硫代磷酰-双-异硫氰酸酯加成关环,则可得到较高产率的三氮磷杂六环产物,反应如下:



其中

R = Et, Ph

R' = H, CH₃, Cl, Br.

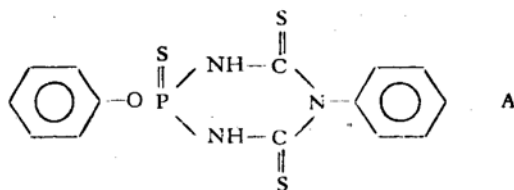
表 1 温度对产率的影响

编 号	化合物结构	不同温度下的产率(%)	
		-60°C	-15°C
EOP-1		65.9	43.5
EOP-2		61.3	50.8

中间体乙氧基(或苯氧基)硫代磷酰-双-异硫氰酸酯都是液体, 可通过柱层层析提纯。而苯氧基硫代磷酰-双-异硫氰酸酯要比相应的乙氧基同系物稳定得多, 产率可达 70% 左右。

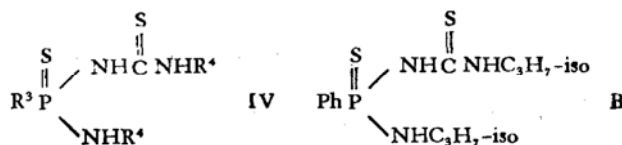
苯氧基硫代磷酰-双-异硫氰酸酯与芳胺的加成成环反应很容易进行, 且受温度影响较小, 产率高。而 2-乙氧基-2, 4, 6-三硫酮代-1, 3, 5, 2-三氮磷杂六环的产率受温度影响较大, 如表 1。

由于上述环状化合物的结晶都是絮状的, 不易得到单晶。我们以 2-苯氧基-5-苯基-2, 4, 6-三硫酮代-1, 3, 5, 2-三氮磷杂六环为例。除元素分析外并测定了其质谱, 如图 1。证实了其结构为 A:



烷氧基硫代磷酰-双-异硫氰酸酯在低温和非极性溶剂中, 可与两个分子的胺进行加成反应, 生成烷氧基硫代磷酰-双-硫脲^[3], 同样, 芳氧基类似物也可以得到相应的产物。并且产率要高些。

但出乎意料的是在用苯基(或环己基)硫代磷酰-双-异硫氰酸酯与胺进行反应时, 结果既没能得到环状化合物, 也没能得到硫代磷酰-双-硫脲。而是得到了通式为 IV 的化合物, 对其中之一 ($R^3 = \text{Ph}$, $R^4 = i\text{-C}_3\text{H}_7$) 进行了 X 光衍射测定。证明其结构为 B, 见图 2。化合物 B 的各原子间键长。键角如表 5, 表 6 所示。



一、实验部分

1. 中间体的合成¹⁾

(1) O-苯基硫代磷酰-双-异硫氰酸酯 [POP-0] 的合成

在 100ml 三口瓶中加入 11.2g 苯氧基硫代磷酰二氯和 60ml 无水乙腈, 冰盐浴控制在 -10°C , 搅拌下将 10g 硫氰酸钾分批加入, 反应 2h, 有大量的粉末状氯化钾生成, 将反应混合物倒入 100ml 无水乙醚中, 滤去沉淀, 将滤液在水泵减压下蒸去溶剂, 得棕色油状液体, 将其通过硅胶柱, 用石油醚淋洗, 收集 $R_f = 0.51$ 的组份(薄层检测条件: GF₂₅₄ 硅胶, 石油醚为展开剂), 减压浓缩, 得浅黄色油状液体 9.26g, 产率 69.1%, $n_D^{20} 1.6564$ 。

元素分析: $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{OPS}_3$ 计算值 (%): P, 11.40; N, 10.29 实测值 (%): P, 11.67, 11.52; N, 9.98, 10.15。

红外吸收光谱: $1930\text{--}2050\text{cm}^{-1}$ 处有一强而宽的峰为 $-\text{NCS}$ 的特征吸收峰。

(2) 苯基硫代磷酰双异硫氰酸酯的制备在 100ml 三口瓶中加入 8.0g 硫氰酸钾和 50ml 无

1) 中间体 O-乙基硫代磷酰-双-异硫氰酸酯的合成见文献[3]。

水乙腈,冰盐冷浴至 -10°C ,在搅拌下滴加 8.44g 苯基硫代磷酰二氯在 20ml 无水乙腈中的溶液,10min 滴毕,反应 2h,升至室温 (25°C) 反应 2h,将反应混合物倒入 100ml 无水乙醚中,过滤除去沉淀,滤液在减压下蒸去溶剂,余液通过硅胶柱层层析,收集 $R_f = 0.46$ 的组份(薄层检测条件与 POP-0 条件相同),减压浓缩,得无色液体 6.90g,产率 67.4%, $n_D^{20} 1.7020$.

元素分析: $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{PS}_3$ 计算值(%): P,12.11; N,10.94 实测值(%): P, 12.23, 12.40; N,10.66, 10.75.

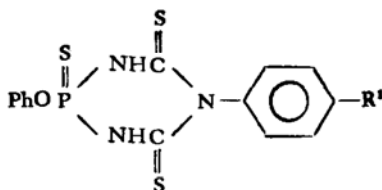
(3) 环己基硫代磷酰双异硫氰酸酯[HP-D]的制备

制备方法与 POP-0 相同. 11.31g 环己基硫代磷酰二氯与 11.1g 硫氰酸钾反应,得无色液体 11.13g, $R_f = 0.48$ (薄层检测条件: GF_{254} 硅胶,正己烷为展开剂), $n_D^{20} 1.6311$, 产率 81.5%.

元素分析: $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{PS}_3$ 计算值(%): P,11.83; N,10.69 实测值(%): P,11.96, 12.05; N,10.74, 10.55.

2.2-烷氧基(或芳氧基)-5-芳基-2,4,6-三硫酮代-1,3,5,2-三氮磷杂六环的合成

(1) 通式为

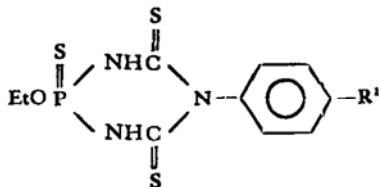


[POP₁₋₄] 化合物的合成(结果见表 2)

例 1: 2-苯氧基-5-对-溴苯基-2,4,6-三硫酮代-1,3,5,2-三氮磷杂六环[POP-4]的合成
在 100ml 三口瓶中,加入 2.72g O-苯基硫代磷酰-双-异硫氰酸酯和 50ml 无水甲苯,在干冰-丙酮浴上冷却至 -50 — -60°C ,搅拌下滴加 1.72g 对-溴苯胺在 20ml 无水甲苯中的溶液,2h 滴毕,控制温度不高于 -50°C 反应 2h,析出大量白色沉淀,升至室温,沉淀不消失,滤出沉淀,用甲苯洗涤三次,用薄层色谱检查为单点,干燥得白色固体 4.35g, m. p. 109 — 111°C ,产率 97.9%,元素分析见表 2.

^1H 核磁共振谱: $\delta 2.09$ (m, 2H, NH), $\delta 7.0$ — 8.1 (m, 9H, 苯环上氢).

(2) 通式为

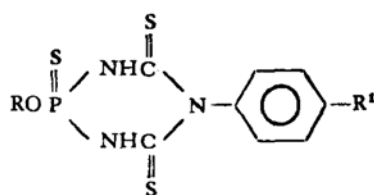


[EOP₁₋₄] 化合物的合成(结果见表 2)

例 2: 2-乙氧基-5-苯基-2,4,6-三硫酮代-1,3,5,2-三氮磷杂六环[EOP-1]的合成

合成方法同 POP-4. 2.24g O-乙基硫代磷酰-双-异硫氰酸酯与 0.93g 苯胺反应,得产物

表 2



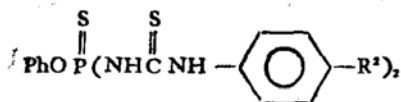
编号	R	R'	熔点(°C)	产率(%)	分子式	分子量	元素分析			
							P(%)		N(%)	
							计算值	实测值	计算值	实测值
POP-1	Ph	H	111—112	98.1	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ OPS ₃	365.42	8.48	8.89 8.63	11.50	11.41 11.38
POP-2	Ph	CH ₃	110—111	92.3	C ₈ H ₁₄ N ₂ OPS ₃	379.45	8.16	8.37 8.23	11.07	11.10 11.03
POP-3	Ph	Cl	111—112	88.0	C ₁₄ H ₁₁ ClN ₂ OPS ₃	399.87	7.75	7.85 7.63	10.51	10.39 10.64
POP-4	Ph	Br	109—111	97.9	C ₁₄ H ₁₁ BrN ₂ OPS ₃	444.32	6.97	7.29 7.15	9.46	9.15 9.06
EOP-1	Et	H	79—80	65.9	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ OPS ₃	317.38	9.76	9.83 9.76	13.24	13.30 13.50
EOP-2	Et	CH ₃	92—94	61.3	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ OPS ₃	331.40	9.35	9.00 9.28	12.68	12.72 12.75
EOP-3	Et	Cl	112—113	88.1	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₂ OOPS ₃	351.82	8.80	8.48 8.27	11.94	12.19 11.98
EOP-4	Et	Br	106—107	85.6	C ₁₀ H ₁₁ BrN ₂ OOPS ₃	396.27	7.82	7.56 7.67	10.60	10.85 10.78

2.09g, m. p. 79—80°C, 产率 65.9%.

元素分析结果见表 2.

¹H 核磁共振谱: δ2.08 (m, 2H, NH), δ1.40 (t, 3H, CH₃), δ4.05—4.50 (m, 2H, —CH₂—), δ7.50—7.90 (m, 5H, 苯环上的氢).

表 3



编号	R'	产率(%)	熔点(°C)	分子式	分子量	元素分析			
						P%		N%	
						计算值	实测值	计算值	实测值
POD-1	H	87.2	104—105	C ₂₀ H ₁₉ N ₄ OPS ₃	458.55	6.75	6.67 6.89	12.22	12.05 11.92
POD-2	—CH ₃	90.5	106.5— 108	C ₁₂ H ₂₃ N ₄ OPS ₃	486.60	6.37	6.58 6.63	11.51	11.24 11.30
POD-3	—Cl	88.0	116	C ₂₀ H ₁₇ Cl ₂ N ₄ OPS ₃	527.44	5.87	6.04 6.13	10.62	10.74 10.81

3. O-苯基硫代磷酰-双-取代硫脲[POD₁₋₃]的合成(结果见表3)

例3. O-苯基硫代磷酰-双-(N'-对甲苯基)硫脲 [POD-2] 的合成

在50ml三口瓶中加入1.36g O-苯基硫代磷酰-双-异硫氰酸酯和15ml无水甲苯,在干冰-丙酮浴上冷却至-60℃,搅拌下缓慢滴加1.07g对-甲苯胺在20ml无水甲苯中的溶液,30min滴毕,-60℃反应2h,撤去冷浴,自然升至室温,反应1h,有大量白色沉淀产生,滤出,从甲苯中重结晶,干燥,得白色固体2.20g,产率90.5%, m. p. 106.5—108℃,元素分析结果见表3.

¹H核磁共振谱: δ2.08 (m, 4H, NH), δ2.35 (s, 6H, CH₃), δ7.1—7.6 (m, 13H, 苯环上的氢).

4. 苯基(或环己基)(胺基)硫代磷酰取代硫脲[PP₁₋₄]的合成(结果见表4)



编号	R ³	R ⁴	产率(%)	熔点(°C)	分子式	分子量	元素分析			
							P(%)		N(%)	
							计算值	实测值	计算值	实测值
PP-1	C ₆ H ₅	C ₃ H ₇ -iso	57.1	94—95	C ₁₃ H ₂₂ N ₃ PS ₂	315.43	9.82	10.03 9.97	13.32	13.71 13.53
PP-2	C ₆ H ₅	C ₃ H ₁₁ -iso	45.7	淡黄色油	C ₁₇ H ₃₀ N ₃ PS ₂	371.54	8.34	8.40 8.62	11.31	11.15 11.04
PP-3	C ₆ H ₁₁	C ₃ H ₇ -iso	55.4	134—136	C ₁₃ H ₂₂ N ₃ PS ₂	321.48	9.63	9.55 9.42	13.07	13.29 13.12
PP-4	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₄ CH ₃	65.2	38—41	C ₂₁ H ₂₈ N ₃ PS ₂	417.57	7.42	7.84 7.54	10.06	9.66 9.62

例4. 苯基(异丙胺基)硫代磷酰-硫脲 [PP-1] 的合成

在50ml三口瓶中,加入1.28g苯基硫代磷酰双异硫氰酸酯和20ml无水甲苯,冰盐浴冷至-16℃,搅拌下缓慢滴加0.89g异丙胺在15ml无水甲苯中的溶液,30min滴毕,反应2h,升至室温,反应2h有少量白色沉淀析出,滤出沉淀,干燥得0.34g白色固体, m. p. 168—170℃,为副产物异丙基硫脲,产率57.6%. 元素分析: C₄H₁₀N₂S 计算值(%): S, 27.12; N, 23.73. 实测值(%): S, 27.21, 27.19; N, 23.80, 23.58.

所余滤液在水泵减压下除去溶剂,得淡黄色油状液体,通过硅胶柱分离,用石油醚、乙二醇二甲醚混合液(4:1)为淋洗剂,收集第一组份(R_f = 0.62, 薄层检测条件: 用石油醚、乙二醇二甲醚混合液(4:1)为展开剂,其他条件同前),减压浓缩,得白色固体0.60g, m. p. 94—95℃,产率57.1%,元素分析结果见表4.

例5. 环己基(异丙胺基)硫代磷酰-(N'-异丙基)硫脲 [PP-3] 的合成

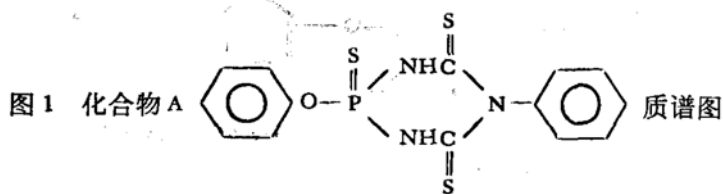
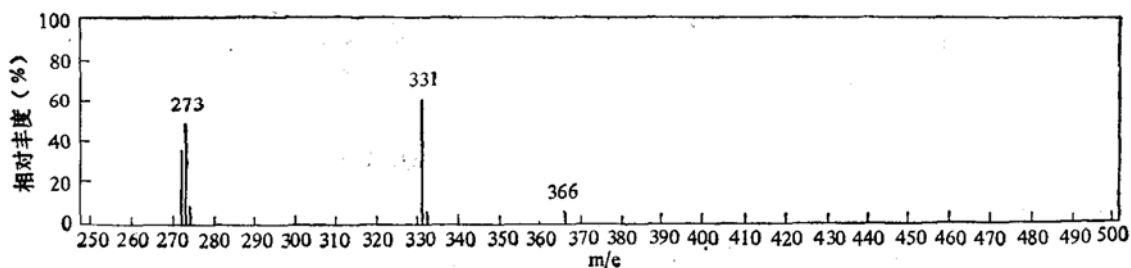
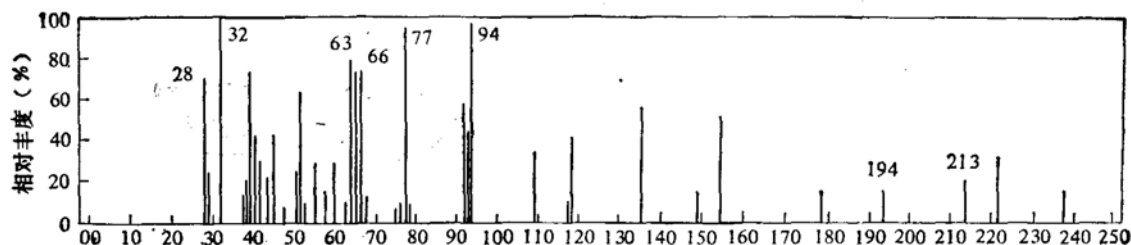
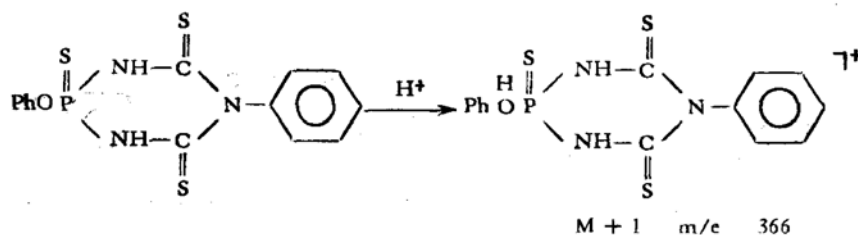
除反应温度在室温(26℃)外,其他条件同PP-1的合成. 1.31g环己基硫代磷酰双异硫氰酸酯和0.94g异丙胺反应,反应液过滤、浓缩后,用旋转薄层色谱仪分离,以石油醚、乙酸乙酯、四氢呋喃、甲醇混合液(7:1:1:1)为展开剂,将得到的第一组份(R_f = 0.42, 薄层检

测条件同分离条件)减压浓缩后,得白色固体 0.89g, m. p. 134—136°C, 产率 55.4%, 元素分析结果见表 4.

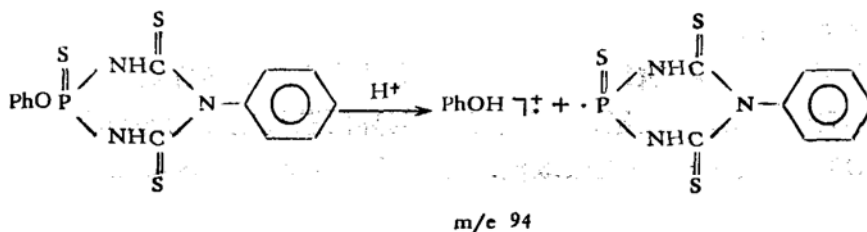
二、讨 论

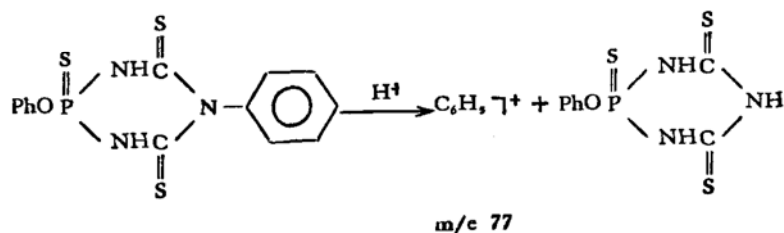
1. 化合物 A 的质谱解析 (图 1)

(1) 分子离子峰

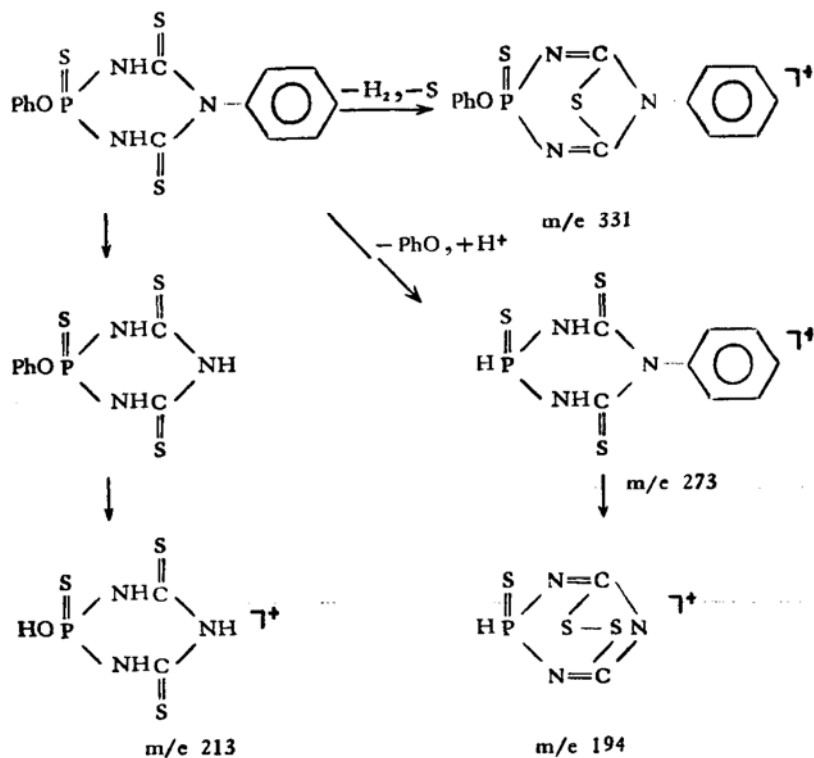


(2) 由于环的形成, 环外集团最易断裂, m/e 为 77 和 94 的两个丰度几乎等于基峰的峰的存在, 恰好证明了这一点:

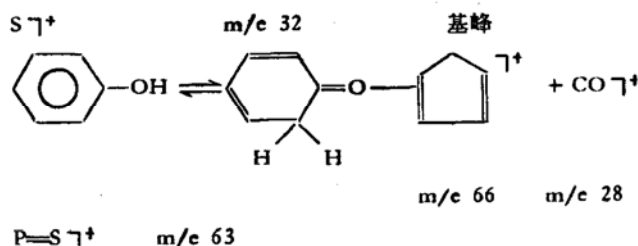




(3) 其他几个较大的碎片峰:



(4) 其他碎片峰:



2. 三氮磷杂六环类及硫代磷酰-双-硫脲类化合物的胺基氢在 ^1H NMR 中的化学位移

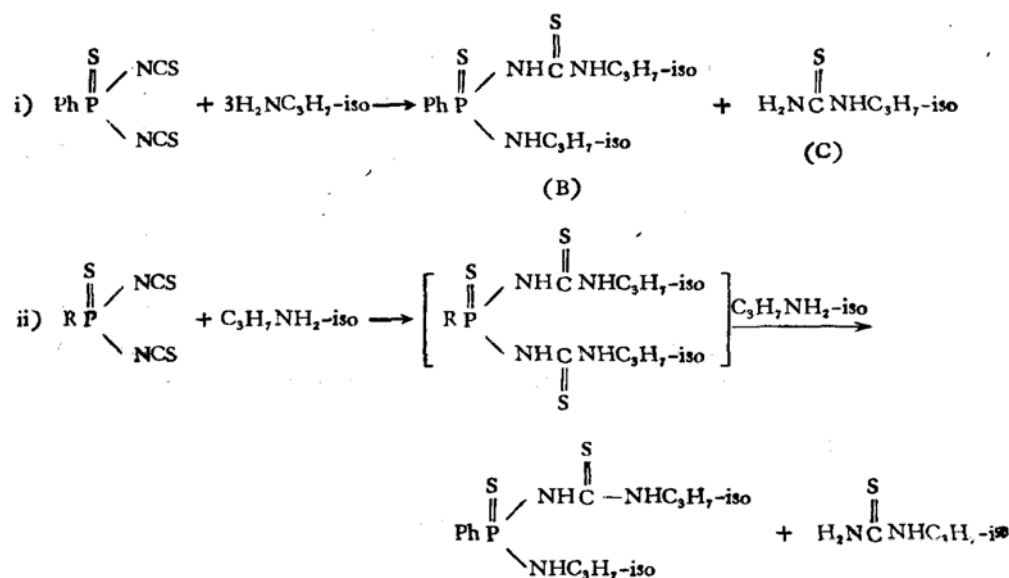
由于该两类化合物都不溶于氯仿,在测定 ^1H NMR 时改用氘代丙酮为溶剂,这就大大地增加了胺基氢质子与氘交换的几率,使得大部分氢质子于丙酮的化学位移处出现,如实验部分的例 1,例 2,或例 3 所示。

3. 烷基或芳基(异丙胺基,硫代磷酰硫脲类化合物生成机理的探讨

(1) 环己烷基或苯基双异硫氰基硫代磷酰酯与异丙胺反应可能的历程如下:

1) 两个 NCS 基团之一被异丙胺取代,然后另一 NCS 与异丙胺加成形成 B 和 C,如(i)式所示

2) 先生成环己基或苯基磷酰双异丙硫脲。然后其中一个硫脲基被异丙胺基取代, 如 (ii) 式所示。



产物结构确定: 化合物 B, 经 X 光衍射测定证实 (如图 2, 表 5, 表 6)。化合物 C 的结构见实验部分例 4。

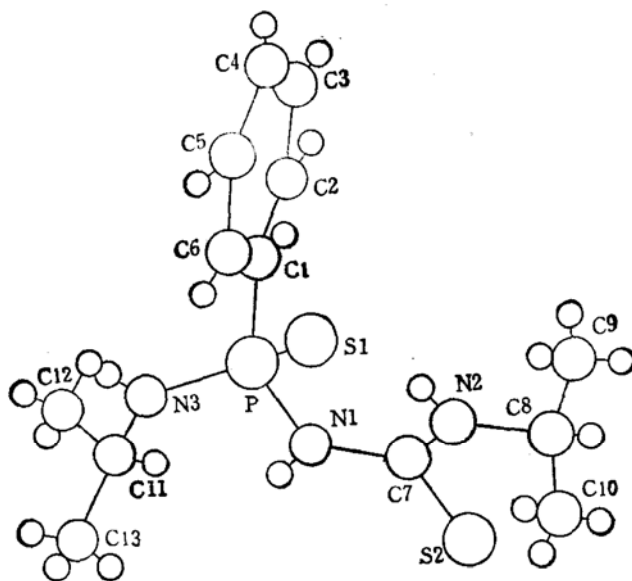
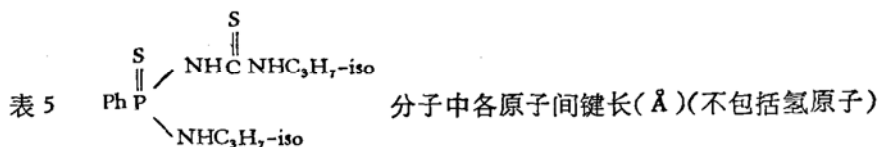


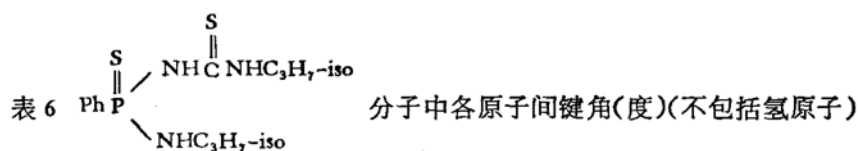
图 2 化合物 B $\text{Ph} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{P} \end{array} \begin{array}{l} \text{NHC} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{NHC}_3\text{H}_7\text{-iso} \end{array} \\ \text{NHC}_3\text{H}_7\text{-iso} \end{array}$ 结构示意图(未注明者为氢原子)

(2) 反应体系中 [HSCN] 的跟踪鉴定

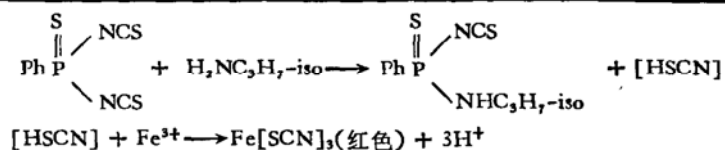
在反应器中加入苯基硫代磷酰(双异硫氰酸酯)的乙二醇二甲醚溶液, 再加入少量的 FeCl_3 溶液并不发生变化, 再在搅拌下逐步滴加异丙胺在乙二醇二甲醚中的溶液, 反应液立即变红, 随着异丙胺溶液的继续加入, 红色逐渐消失, 以反应式表示如下:



P—S1	1.944(2)	P—N1	1.702(3)
P—N3	1.627(5)	P—C1	1.779(4)
S2—C7	1.691(4)	N1—C7	1.364(7)
N2—C7	1.320(7)	N2—C8	1.461(8)
N3—C11	1.486(7)	C2—C3	1.395
C2—C1	1.395	C3—C4	1.395
C4—C5	1.395	C5—C6	1.395
C6—C1	1.395	C8—C9	1.501(8)
C8—C10	1.514(9)	C11—C12	1.473(8)
C11—C13	1.455(10)		



S1—P—N1	112.3(2)	S1—P—N3	115.7(1)
N1—P—N3	103.1(2)	S1—P—C1	113.6(1)
N1—P—C1	105.1(2)	N3—P—C1	105.9(2)
P—N1—C7	129.9(3)	C7—N2—C8	126.7(4)
P—N3—C11	122.2(4)	C3—C2—C1	120.0
C2—C3—C4	120.0	C3—C4—C5	120.0
C4—C5—C6	120.0	C5—C6—C1	120.0
P—C1—C2	120.4(1)	P—C1—C6	119.6(1)
C2—C1—C6	120.0	S2—C7—N1	119.8(4)
S2—C7—N2	122.5(4)	N1—C7—N2	117.7(4)
N2—C8—C9	108.9(4)	N2—C8—C10	109.0(6)
C9—C8—C10	112.0(5)	N3—C11—C12	110.8(5)
N3—C11—C13	112.5(5)	C12—C11—C13	113.1(7)



从以上事实来看,基本证实了所提出的历程(1)即 的两个 NCS 中一个 NCS 被胺取代,另一个与胺加成生成 B 和 C.

承本所分析室作元素分析、红外吸收光谱、核磁共振谱,中国科学院化学研究所作质谱、X 光衍射测定,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Tomaszewski, G., *Chem. Ber.*, **101**(1968), 6: 2037—2042.
- [2] Кожушко, Б.Н., Палийгук, Ю. А. и Шокол, В. А., *Ж. Общ. Хим.*, **49**(1979), 1019—1025.
- [3] 陈茹玉、杨华铮、胡式贤, *中国科学 B 辑*, 1983, 2: 109—118.
- [4] Ulrich, S. and Echer, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9**(1970), 6: 458.