

N, N'-二甲基二硫代草酰胺 合成方法的改进

刘玮炜 纪延光 王 星 王苏广

(淮海工学院, 连云港, 222005)

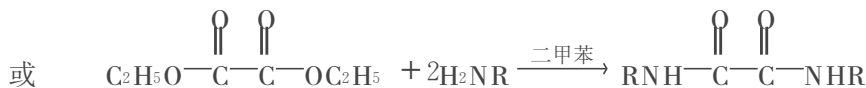
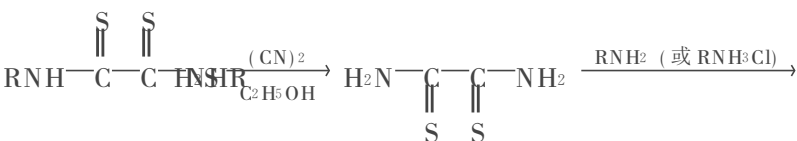
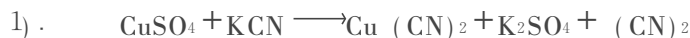
摘 要 以草酰氯及甲基取代的苯胺为原料, Lawesson 试剂为硫化试剂, 合成了三种 N, N'-二甲基二硫代草酰胺。

关键词 硫化; Lawesson 试剂; N, N'-二甲基二硫代草酰胺

中图分类号 O621

0 前言

N, N'-二取代二硫代草酰胺是一类用途较为广泛的含硫化合物, 它们中有些可用作抗氧剂^[1]、除莠剂、杀菌剂^[2], 有些具有一定的生理活性, 用作止痛剂^[3]、抗癆剂^[4], 因而, 近年来, 人们对该化合物的研究比较活跃^[5]。关于它们的合成已有报道, 其中使用范围比较广泛的合成途径有如下两种:



因途径 2 的原料毒性较小, 易制备, 故常被采用。本文采用该途径合成了三种二硫代草酰胺。

五硫化二磷是常用的硫化试剂, 但对 N, N'-二甲基草酰胺的硫化效果不理想, 且后处理复杂。为此本文对该步反应作了改进, 以足量的 Lawesson 试剂对 N, N'-二甲苯

收稿日期: 1996-12-07

第一作者 女 1965 年生 理学硕士 讲师

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

基草酰胺进行硫化，取得了令人满意的效果。

1 制备

1.1 仪器与试剂

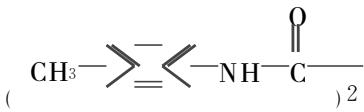
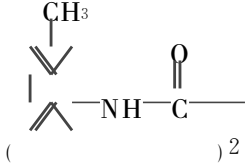
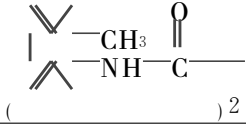
熔点用双浴式测定仪测试，元素分析用 Carlo Erba 1106 型仪 (意大利)，红外光谱用 Magna IR™ 550 型仪 (美国)。

草酰氯 (A、R)，甲苯胺 (C、P)；五硫化二磷 (C、P)，苯甲酸 (C、P)。

1.2 N，N′—二甲苯基草酰胺的制备

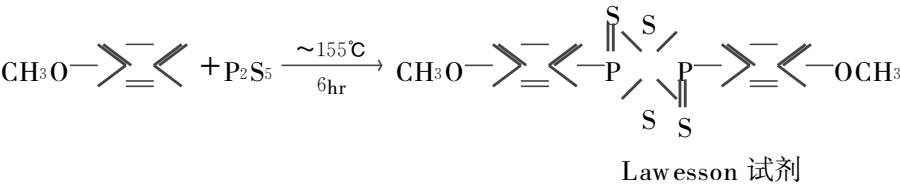
在装有搅拌器，带干燥管及尾气吸收装置的回流冷凝管，滴液漏斗的三颈瓶中加入 0.056 mol 甲苯胺，0.057 mol 吡啶和 40ml 甲苯，搅拌均匀后，用冰盐浴冷却，慢慢滴加入 0.031 mol 草酰氯，然后在室温下反应 3~4h，过滤得浅橙色固体，以稀盐酸洗三次，水洗后干燥，乙醇或 DMF 重结晶，得产品。以该方法合成了三种 N，N′—二甲苯基草酰胺，见表 1。

表 1 N，N′—二甲苯基草酰胺熔点、颜色和收率

No.	结构式	mp (℃)	颜色	收率 (%)
1a	<div></div>	277~279	白色	76
1b	<div></div>	138~139	白色	68
1c	<div></div>	217~218	白色	84

我们以 1a 为代表进行红外分析，IR 符合该化合物的结构特征 (KBr，cm⁻¹)，IR：V_{NH} (3310)，V_{c=O} (1670)，苯环骨架振动 V_{c=c} (1600~1450)，1，4 二取代苯 δ_H (810)。

1.3 Lawesson 试剂制备



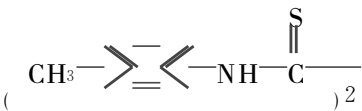
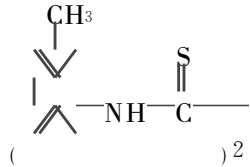
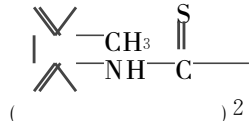
参照文献^[6]苯甲醚和 P₂S₅ 按 10：1 (摩尔) 比例混合，加热回流热回流 (严格隔绝湿气)，反应混合物在 155℃ 保持 6 小时，这期间所有的固体都溶解，同时放出硫化氢，然后冷却。析

出灰白色晶体，过滤、用二氯甲烷/乙醚 (1/1, V₁/V₂) 洗涤，室温下真空干燥，收率 78~80%，熔点：228~229.5℃。

1.4 N，N'-二甲基二硫代草酰胺的合成

反应瓶中加入 0.025mol Lawesson 试剂，0.021mol N，N'-二甲基草酰胺，75ml 甲苯，搅拌、加热回流 (~110℃) 6h，这期间所有固体溶解，反应由黄渐变为深红色，冷却后过滤得到一部分固体，蒸去滤液中的甲苯，有固体析出，将两部分固体一起烘干，以无水乙醇和 DMF 的混合溶剂重结晶，得 N，N'-二甲基二硫代草酰胺，见表 2。

表 2 N，N'-二甲基二硫代草酰胺熔点、颜色和收率

No.	结构式	mp (°C)	颜色	收率 (%)
2a	<div></div>	202~203	鲜红色	82
2b	<div></div>	156~157	鲜红色	84
2c	<div></div>	116~117	桔红色	89

我们以 2a 为代表进行了元素分析 (%)，C₁₆H₁₆N₂S₂，测试，C，67.81；H，5.09；N，9.83 (计算，C，67.60；H，4.92；N，9.85)。IR 符合该化合物的结构特征 (KBr，cm⁻¹)，IR：ν_{NH} (3100)，苯环骨架振动 ν_{c=c} (1600~1450)，ν_{c=s} (1400)，对二取代苯 δ_H (810)。

2 结果与讨论

我们曾用五硫化二磷作为硫化试剂与 N，N'-二对甲苯基草酰胺进行反应，得到二硫化产物和一硫化产物的混合物，收率低约为 48%，而以 Lawesson 试剂进行硫化不仅后处理简单，而且收率高达 82~89%，二硫化产物含量大于 99%。

参 考 文 献

1 Jaworski E· G· Marco G· J· U· S· Pat· 3347677 (1967)

2 Klopping H· L· et al· Rec· trav· chim· 70: 917-39 (1951)

3 Petyunina T· P· et al· Toksikol·, 29 (1) : 22 (1966)

4 Waisser K· et al· PharmagiR, 43 (9) : 655 (1988)

5 Haske B· J· et al· J· Org· chem· 23 (5) : 1579 (1967)

6 陈坚. 化学试剂. 10 (3): 156 (1988)

Improvement of N, N'-dimethylphenyldithioamide
Synthesis Method

Liu Weiwei Ji Yanguang
Wang Xing Wang Suguang
(Huaihai Institute of Technology, Lianyungang, 222005)

Abstract N, N'-Dimethyl phenyl dithioamide was synthesized by the reaction of oxlyl chloride with methylphenylamine and the sulfuration of Lawesson reagent.

Keywords Oxlyl chloride; Lawesson reagent; N, N'-dimethylphenyldithioamide
(上接 86 页)

A Notation on Admissible Estimator of
the Parameter in the Truncation Type Family

Zhang Jianguo
(Kaifeng Teachers' College, 475001)
Zhang Xinyu
(Zhengzhou University of Technology, 450002)

Abstract The theory of parameter estimation is an important content in the policy-making theory of statistics, and a lot of achievements in scientific research have already been made. This essay attempts to extend and advance the point α^0 according to the relevant results on admissible estimator of the parameter in the Truncation Type Family pointed by the famous statistician, Karlin^[1], and it also states the minimax estimation on admissible estimator of Parameter θ and $\hat{\theta}$ in the Pareto Type Family used widely in Economics.

Keywords policy-making theory of statistics; admissible; parameter estimator