

# 硫代氨基甲酸酯与硒氢化钠的反应

赵华绒

(浙江大学化学系 杭州 310027)

**摘 要** 硒氢化钠与硫代氨基甲酸酯在乙醇溶液中反应后, 硫代氨基甲酸酯分子中的碳-氮和碳-硫键同时发生断裂, 以较高的产率生成相应的胺和硫醇(酚)。本文开发了一种有关硫代氨基甲酸酯的新反应, 提出了可能的反应机理。

**关键词** 硫代氨基甲酸酯 硒氢化钠 去保护

## The Reaction of Thiocarbamates with Sodium Hydrogen Selenide

Zhao Huarong

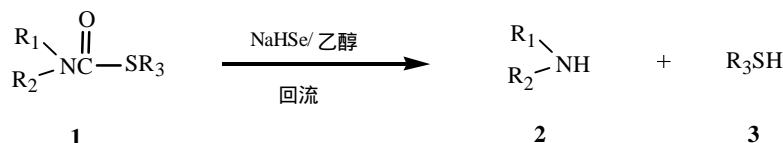
(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** The reaction of thiocarbamates with sodium hydrogen selenide in ethanol led to the cleavage of both C-N and C-S bonds in thiocarbamates, which afforded the corresponding amines and thiophenols or thioalcohols in good yields. To the best of our knowledge, this provides a new reaction of thiocarbamates. A plausible mechanism has been proposed.

**Key words** Thiocarbamates, Sodium hydrogen selenide, Deprotection

硒氢化钠是一种用途广泛且具有良好的亲核和还原性的硒试剂<sup>[1]</sup>, 它制备简单, 可温和而有选择性地还原硝基化合物, 脱去卤素, 对羧酸酯、硫代碳酸甲酯实行去保护。

硫代氨基甲酸酯是一种分子内含有多种官能团的化合物, 它既可作为巯基的一种保护形式<sup>[2]</sup>, 通过硫醇与异氰酸酯的反应得到。同时又是氨基的保护形式<sup>[3]</sup>, 由氨与氯代甲酸硫代苯基酯作用得到。脱去保护时, 前者常采用酸性或碱性水溶液中加热水解, 后者用过苯甲酸氧化裂解<sup>[4]</sup>。硫代氨基甲酸酯在肽、蛋白质的合成以及生物碱、核苷酸的合成上, 都具有重要的意义。为了研究硒氢化钠与硫代氨基甲酸酯这一特殊化合物的作用情况, 笔者将在乙醇溶液中制得的硒氢化钠与硫代氨基甲酸酯等比例加入, 发现加热后硫代氨基甲酸酯分子中的碳-氮及碳-硫键同时发生断裂, 生成了相应的胺以及硫醇(酚)。反应方程式如下:



$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, (\text{CH}_2)_5$

$\text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2, p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, p\text{-ClC}_6\text{H}_4$

# 1 实验部分

## 1.1 仪器和试剂

温度计, Perkin Elmer 683 型红外光谱仪, AC-80 型核磁共振仪。

反应装置采用 Schlenk 无氧系统, 无水乙醇经分子筛干燥。硒化钠按文献[5]方法, 在无水乙醇中由硒粉和硼氢化钠反应制得(硒粉和硒化钠均有较大的毒性! )。

表 1 硫代氨基甲酸酯与硒化钠的反应

Fig.1 The reaction of thiocarbamates with sodium hydrogen selenide

编号	硫代氨基甲酸酯 1	产物 2	2 产率/%	产物 3	3 产率/%	反应时间/h
a		PhNHCH <sub>3</sub>	80.4	PhSH	76.8	10
b		PhNH <sub>2</sub>	85.8	PhCH <sub>2</sub> SH	84.7	8
c		PhNH <sub>2</sub>	83.7	PhSH	82.9	8
d		PhNHCH <sub>3</sub>	78.8	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SH	77.6	11
e		PhNH <sub>2</sub>	79.4	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SH	77.1	11
f		PhNHCH <sub>3</sub>	85.4	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SH	84.5	8
g		PhNH <sub>2</sub>	89.8	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SH	88.7	7
h		PhNHCH <sub>3</sub>	77.4	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SH	75.3	12
i			84.9	PhSH	83.8	7

## 1.2 实验步骤

在氮气保护下, 向硒化钠 (5 mmol) 的乙醇 (20 mL) 溶液中加入硫代氨基甲酸酯 (5 mmol) 的 THF (5 mL) 溶液, 加热回流数 h, 反应用 TLC 跟踪。待反应结束后, 向反应液中加入 20 mL 水, 敞开搅拌 15 min, 用稀盐酸酸化, 二氯甲烷萃取 (3×15 mL), 有机相用无水硫酸镁干燥, 蒸除溶剂即得硫胺粗品, 用 TLC 提纯。将上述水相用稀氨水中和至 pH=7 左右, 二氯甲烷萃取 (3×15 mL), 无水硫酸镁干燥, 减压蒸除溶剂, 得相应粗产物胺, 用 TLC 提纯。产物经 IR、<sup>1</sup>H NMR 验证, 实验结果列于表 1 及表 2 中。

放大量反应(以 1b 为例): 在氮气保护下, 向硒化钠 (50 mmol) 的乙醇(100 mL)溶液中加入硫代氨基甲酸酯 1b (50 mmol) 的 THF (20 mL) 溶液, 加热回流 10 h, 反应用 TLC 跟踪。反应结束后, 向反应液中加入 100 mL 水, 敞开搅拌 15 min, 用稀盐酸酸化, 二氯甲烷萃取 (3×100 mL), 有机相用无水硫酸镁干燥, 蒸除溶剂即得苯硫醇粗品, 用柱色谱提纯 (石油醚/乙酸乙酯为洗脱剂, V(石油醚):V(乙酸乙酯)=4:1), 得 3b 5.65 g, 产率 91.2 %。将上述水相用稀氨水中和至 pH=7 左右, 二氯甲烷萃取 (3×100 mL), 无水硫酸镁干燥, 减压蒸除溶剂, 得苯胺

粗品, 用柱色谱提纯(石油醚/乙酸乙酯为洗脱剂,  $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=5:1$ ), 得 2b 4.19 g, 产率 90.1%。

表 2 产物的 IR、 $^1\text{H}$  NMR 及 m.p. 数据  
Tab.2 IR,  $^1\text{H}$  NMR spectra and m.p. of products

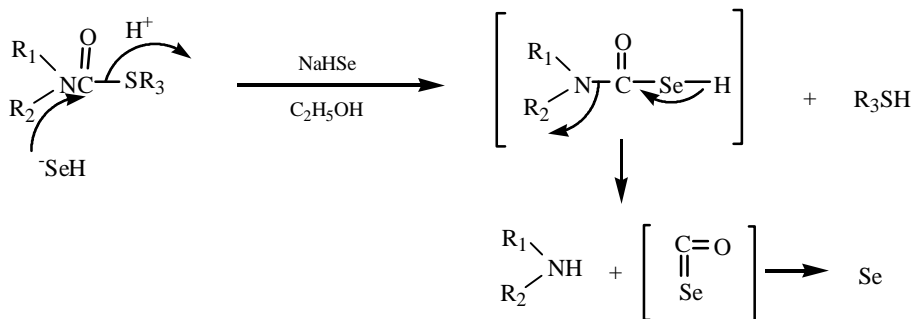
产物	IR (KBr), $\text{u}/\text{cm}^{-1}$	$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ), $\delta$	m.p. 文献值/ $^{\circ}\text{C}$
3a	2580, 730, 685, 615	3.37 (s, 1H), 7.12 (s, 5H)	oil <sup>[6]</sup>
3b	2585, 760, 695	1.62 (t, 1H), 3.56 (d, 2H), 7.12 (s, 5H)	oil <sup>[6]</sup>
3d	2580, 805, 630	2.28 (s, 3H), 3.26 (s, 1H), 6.94~7.27 (m, 4H)	41~43(43) <sup>[6]</sup>
3f	2585, 815	3.38 (s, 1H), 7.12 (s, 4H)	52~53(53~54) <sup>[6]</sup>
3h	2575, 820, 625	3.30 (s, 1H), 3.66 (s, 3H), 6.53~7.34 (m, 4H)	oil <sup>[6]</sup>
2a	3350	2.70 (s, 3H), 3.45 (s, 1H), 6.43~6.71 (m, 3H), 6.99~7.20 (m, 2H)	oil <sup>[7]</sup>
2b	3405, 3490	3.50 (s, 2H), 6.50~7.17 (m, 5H)	oil <sup>[8]</sup>
2i	3300	1.49 (m, 6H), 2.15 (s, 1H), 2.74 (m, 4H)	oil <sup>[9]</sup>

## 2 结果与讨论

硫代氨基甲酸酯与硒氢化钠作用后, 硫代氨基甲酸酯分子中的碳-氮和碳-硫键同时发生断裂, 并以较高的产率生成相应的胺和硫醇(酚), 是一种有关硒氢化钠及硫代氨基甲酸酯的新反应。该反应条件温和, 操作简便, 副反应少, 析出的硒粉可定量回收, 并提供了一种对硫代氨基甲酸酯作为巯基或氨基保护形式进行脱保护的有效新方法。

该反应是在乙醇溶液中进行, 为非水近中性有机溶剂体系, 因而拓宽了巯基或胺基脱保护的实验范围, 弥补了已有方法的不足。

根据实验结果, 并参考文献[10], 推测可能的反应机理如下:



### 参考文献

- [1] Kong F M, Chen J, Zhou X J. *Synth. Commun.*, 1988, 18(8):801~804.
- [2] Storey H T, Beacham J, Cernesek S F et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94:6178~6179.
- [3] Milne H B, Razniak S L, Bayer R P et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82:4582~4585.
- [4] Greene T W, Wutz P G. *Protective Groups in Organic Chemistry*. 2nd ed, New York: John Wiley & Sons Limited, 1991:485~486.
- [5] 赵华绒, 阮明德, 赵新建 等. *合成化学*, 1996, 4(2):187~189.
- [6] Arthur V. *Textbook of Practical Organic Chemistry*. 4th ed, London: Longman Group Limited, 1978:656.
- [7] 樊能廷. *有机合成事典*. 北京:北京理工大学出版社, 1992:261。
- [8] Arthur V. *Textbook of Practical Organic Chemistry*. 4th ed, London: Longman Group Limited, 1978:564.
- [9] 韩广甸, 范如霖, 李述文. *有机制备化学手册(中卷)*. 新 1 版. 北京:化学工业出版社, 1985:85。
- [10] 赵华绒, 阮明德, 赵新建 等. *化学通报*, 1996, (3):41~43.