

文章编号: 1000-5013(2009)03-289-03

# 香草醛-苯硫羰基脲化合物的合成

唐丽娟, 赵跃强, 许瑞波, 刘玮炜

(淮海工学院 化学工程学院, 江苏 连云港 222005)

**摘要:** 以苯甲醛、多硫化铵及水合肼为原料合成苯硫酰肼, 研究苯硫酰肼与香草醛的反应, 合成出新型的, 含“NCS”基团的非缩氨基硫脲化合物——香草醛-苯硫羰基脲。通过红外光谱分析, 证实了苯硫酰脲化合物结构中硫羰基的存在, 表明苯甲醛硫酰肼与香草醛的合成反应是成功的; 通过质谱分析得出香草醛-苯硫羰基脲化合物出现分子离子峰, 碎片离子峰的质荷比( $m \cdot z^{-1}$ )分别为 286, 284, 163, 150, 137, 121, 103, 78 等, 而基峰质荷比为 137, 数据与预期的目标化合物吻合较好。

**关键词:** 硫羰基脲; 苯硫酰肼; 香草醛; 表征

**中图分类号:** O 625.7

**文献标识码:** A

酰脲作为一种特殊的 Schiff 碱, 具有良好的消炎、杀菌等生物药理活性, 在材料方面也有广阔的应用前景, 从而引起人们极大的研究兴趣。其中, 硫羰基脲是一类新型含硫代酰胺基团脲化合物。它以很强的配位能力、良好的生物药理活性等优越的性能, 成为很有潜力的治疗药物和功能材料<sup>[1-3]</sup>。该类化合物特殊的结构, 决定了其在生物活性及功能材料化合物的合成中具有重要的作用。本文在合成苯硫酰肼的基础上, 研究该化合物与香草醛的缩合反应, 合成了新型的, 含“NCS”基团的非缩氨基硫脲化合物——香草醛-苯硫羰基脲, 并对其结构进行表征。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

(1) 仪器. WRS-1B 型数字熔点仪, Nexus 870 型 FT-IR 红外光谱仪 (KBr 压片, 美国 Nicolet 公司), VG 双聚焦 ZAB-HS 质谱仪。(2) 试剂. 苯甲醛、多硫化铵、水合肼、香草醛、冰醋酸、盐酸、无水乙醇, 均为市售商品。

### 1.2 实验步骤

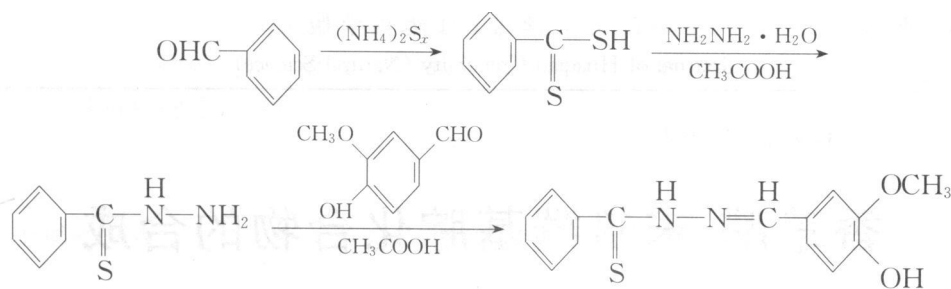
1.2.1 苯硫酰肼的合成 在 100 mL 的三口烧瓶中, 加入 5.5 mL 的多硫化铵, 搅拌下滴加 4 mL 体积分数为 95% 乙醇溶液, 其中溶有 1.3 mL 苯甲醛(新蒸馏纯化)。水浴回流 10 min 后, 冷却至室温, 将上层溶液倒入烧杯中, 在冰水或冷水冷却下, 加入 4 mL 的四氯化碳后, 缓慢滴加冷的体积比为 1:1 的 HCl, 并不断搅拌至溶液明显分层。用蒸馏水洗涤四氯化碳溶液层后, 以水合肼溶液萃取, 收集萃取液, 用冰醋酸酸化, 析出大量晶体, 过滤、干燥, 得到苯硫酰肼粗品, 其收率为 49.7%。粗产品用热水重结晶、干燥, 得苯硫酰肼黄色絮状晶体, 熔点为 65~67 °C。

1.2.2 香草醛-苯硫羰基脲化合物的合成 在 100 mL 烧瓶中加入 0.23 g 苯硫酰肼, 并加入适量无水乙醇溶剂溶解, 搅拌, 然后加入 0.23 g 香草醛。加热回流(薄层色谱(TLC)跟踪检测), 反应 45 min 后, 点板显示原料消失。冷却至室温, 用冰水浴冷却, 抽滤。滤液继续加入碎冰至固体产生, 再抽滤。合并两次固体, 晾干, 得黄色絮状晶体, 收率为 34.8%, 熔点为 139~142 °C。合成反应式如下:

收稿日期: 2008-03-21

通信作者: 唐丽娟(1977-), 女, 讲师, 硕士, 主要从事制药方面的研究。E-mail: tanglijuan2004@126.com.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20672090); 江苏省教育厅自然科学基金资助项目(08KJB150002); 江苏省“六大人才”高峰基金资助项目(07-A-024); 连云港市科技攻关计划项目(CG0803-2)



## 2 结果与讨论

### 2.1 苯硫酰肼的合成条件

参照文[4], 首先由苯甲醛与多硫化铵回流反应制得二硫代羧酸中间体. 反应中的原料多硫化铵易受热分解, 故反应液需缓慢加热至回流. 在回流条件下, 每隔 5 min 进行薄层色谱(TLC)跟踪检测, 反应 10 min 后原料苯甲醛斑点微弱. 之后继续 TLC 跟踪检测, 发现点板情况基本一致. 因此, 反应时间设为 10 min. 通过实验研究发现, 原料的摩尔比对反应也有一定的影响. TLC 检测证明, 当摩尔比为 1:1 和 1:2 时, 苯甲醛不能反应完全. 这可能是因为多硫化铵在反应中分解而使苯甲醛不能充分反应; 而当摩尔比 1:3 时, 苯甲醛反应完全, 反应液中还有少量多硫化铵. 实验结果表明, 苯甲醛与多硫化铵的摩尔比以 1:3 为较佳.

上述所得二硫代羧酸中间体与水合肼反应得到关键产物苯硫酰肼. 温度对苯硫酰肼的合成收率有一定的影响. 实验表明, 在反应温度为 10 ℃时, 反应收率为 49.7%; 而在 25 ℃时, 没有发现或只发现很少晶体生成. 因此, 反应在低温下进行效果较好. 操作中酸化所用的盐酸、洗涤用的蒸馏水及萃取用的水合肼溶液都需进行冰浴. 由于水合肼具强碱性和还原性, 实验中发现一次性加入较浓水合肼溶液对反应不利. 经实验证明, 依次用质量分数 5%, 6%, 8%, 10% 的稀水合肼梯度溶液进行多次反应效果较佳.

### 2.2 香草醛-苯硫羰基腙化合物的合成条件

实验研究发现, 苯硫酰肼在无水乙醇中完全溶解时的温度大约为 30 ℃, 继而在此基础上探索实现反应的温度条件. 以每升高 10 ℃为阶段反应, TLC 跟踪检测发现, 在水浴回流温度下, 反应进行 5 min 后, 原料点开始减小; 继续升高温度反应过于剧烈. 故反应温度选择在 76 ℃水浴回流条件为佳. 在回流状态下, 每隔 5 min 进行 TLC 跟踪检测, 发现原料在 45 min 后反应完全. 因此, 苯硫酰肼与香草醛回流状态下反应 45 min 即可.

### 2.3 结构表征

将制备的苯硫羰基腙化合物分别进行红外光谱(FT-IR)和质谱测试(MS), 结果如图 1, 2 所示. 从图 1 的红外光谱可看出, 3 518  $\text{cm}^{-1}$  为氮氢伸缩振动吸收峰, 相对强度较弱, 而 3 043~3 084  $\text{cm}^{-1}$  为芳烃碳氢伸缩振动峰, 1 500  $\text{cm}^{-1}$  为碳氮双键伸缩振动, 1 244  $\text{cm}^{-1}$  为碳氮伸缩振动, 1 500, 1 453  $\text{cm}^{-1}$

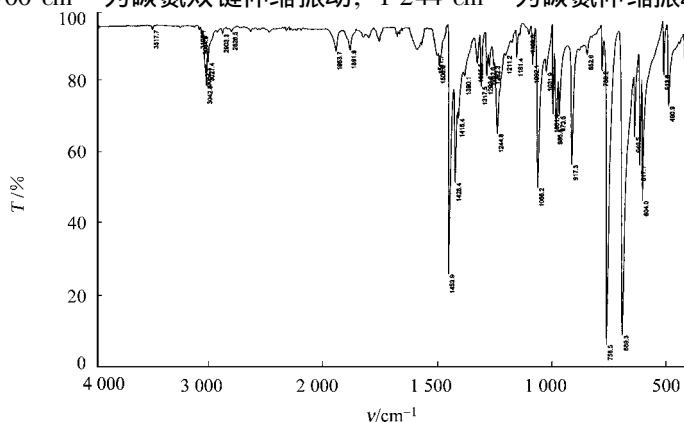


图 1 香草醛-苯硫羰基腙化合物的红外光谱

Fig. 1 The FT-IR spectra of vanillin benzylthiocarboxylhydrazone

为苯环骨架振动吸收峰, 758, 689  $\text{cm}^{-1}$  为芳烃碳氢键面外弯曲振动吸收峰.

在硫酰脲结构中, 由于碳硫双键与氮原子相连, 使其在 1 100  $\text{cm}^{-1}$  的红外吸收频率降低, 参照文[ 5] 并结合图谱, 将 689  $\text{cm}^{-1}$  强吸收同时归属为碳硫双键振动吸收. 以上结果证实了苯硫酰脲化合物结构中硫羰基脲基团的存在, 表明苯甲醛硫酰脲与香草醛的合成反应是成功的.

从图 2 的质谱可以看出, 香草醛苯硫羰基脲化合物出现了分子离子峰, 碎片离子峰的质荷比( $m \cdot z^{-1}$ ) 分别为 286, 284, 163, 150, 137, 121, 103, 78, 而基峰质荷比( $m \cdot z^{-1}$ ) 为 137. 这些数据与预期的目标化合物吻合.

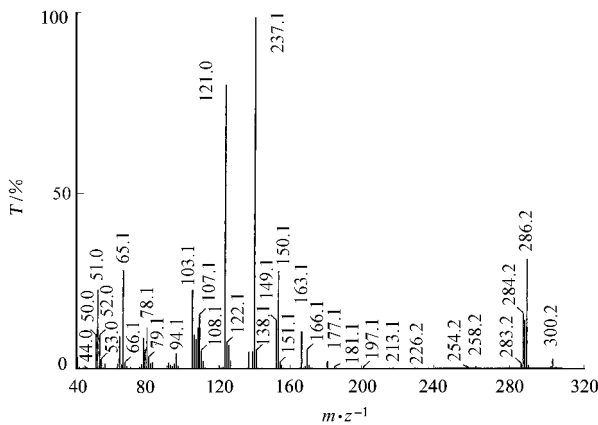


图 2 香草醛-苯硫羰基脲化合物的质谱  
Fig.2 The MS spectra of vanillin  
benzylthiocarboxyhydrazone

### 3 结束语

经多次实验研究, 以苯甲醛、多硫化铵及水合肼为原料合成出了苯硫酰脲. 在回流条件下, 于无水乙醇溶液中实现了苯硫酰脲与香草醛的缩合反应, 合成出了香草醛-苯硫羰基脲化合物. 该化合物尚未见报道. 因此, 该研究工作对探索具有生物活性的新型有机化合物合成有一定的意义.

#### 参考文献:

[ 1] SINGH R K, STOFFER J O, FLAIM T D, et al. Monohydroxy-hydrazone-functionalized thermally-crosslinked polymers for nonlinear optics[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92( 2): 770-781.  
[ 2] CERCHIARO G, FERREIRA A M C. Oxindoles and copper complexes with oxindole-derivatives as potential pharmacological agents [ J]. J Braz Chem Soc, 2006, 17( 8): 1473-1485.  
[ 3] 葛蔚颖, 徐丽君. 2-呋喃硫羰基脲衍生物及其过渡金属配位化合物的合成和抑菌活性[ J]. 药学学报, 1989, 24( 1): 27-31.  
[ 4] 葛小鹏, 张宝文, 王锡宁. 大孔聚丙烯醛-呋喃-2-硫代酰脲聚合树脂的合成及其性能的初步研究[ J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(2): 111-120.  
[ 5] 李晓荣, 樊锁强. 硫代酰脲及其金属配合物的红外光谱性质[ J]. 陕西师范大学学报: 自然科学学版, 1990, 18( 2): 93-94.

## Synthesis of Vanillin Benzylthiocarboxyhydrazone Compound

TANG Li-juan, ZHAO Yue-qiang, XU Ru-bo, LIU Wei-wei

(School of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China)

**Abstract:** In this paper benzylthiohydrazide was prepared from benzaldehyde, ammonium polysulfide solution and hydrazine hydrate. The reaction of benzylthiohydrazide and vanillin was studied, and the new non-thiosemicarbazone compound with “NCS” group was achieved. The thiocarboxyhydrazone group are confirmed to exist at the benzylthioacylhydrazone compound by Fourier transform infrared(FTIR). And the result shows that the reaction of benzylthiohydrazide and vanillin are successful. In mass spectrometry of the vanillin benzylthiocarboxyhydrazone compound, the molecular ion and the characteristic fragment ion were observed at  $m \cdot z^{-1}$  286, 284, 163, 150, 137, 121, 103, 78 and the base peak at  $m \cdot z^{-1}$  137. The above experimental results are consistent with the target compound.

**Keywords:** thiocarboxyhydrazone; benzylthiohydrazide; vanillin; characterization

(责任编辑: 钱 筠 英文审校: 陈国华)