

水为反应介质制备亚乙基硫脲的 化学反应历程

张福来

(沈阳东北助剂总厂 110044)

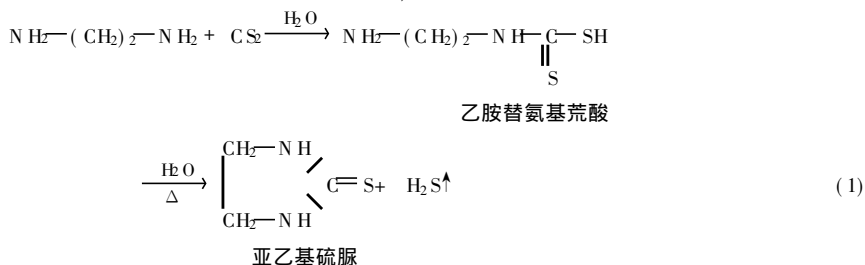
摘要 以水为反应介质,以二硫化碳和乙二胺为原料制备亚乙基硫脲(促进剂 NA-22或 ETU)的反应分两步进行:第一步是二硫化碳在水的作用下与乙二胺进行加成反应生成中间产物 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{SH}$ (乙胺替氨基荒酸);第二步是乙胺替氨基荒酸在水的作用下环化得最终产物亚乙基硫脲。修正了传统上中间产物为 $^+\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{S}^-$ 的观点。

关键词 亚乙基硫脲,乙胺替氨基荒酸,二硫化碳,乙二胺

1 总反应过程

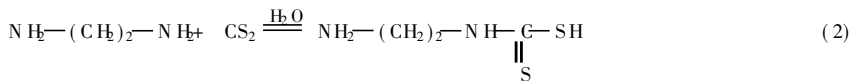
以水为反应介质,以二硫化碳和乙二胺

为原料制备亚乙基硫脲(促进剂 NA-22或 ETU)的总化学反应过程为:

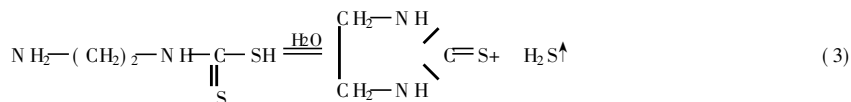


该反应过程分两步进行:第一步是二硫化碳在水的作用下与乙二胺进行加成反应,生成中间产物乙胺替氨基荒酸(亦称乙胺替二硫加成反应:

代氨基甲酸);第二步是乙胺替氨基荒酸在水的作用下环化生成最终产物乙撑硫脲并释出硫化氢。两步的反应式分别为:



环化反应:

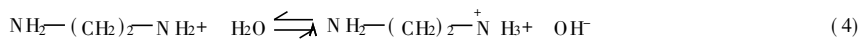


作者简介 张福来,男,1940年出生。高级工程师。

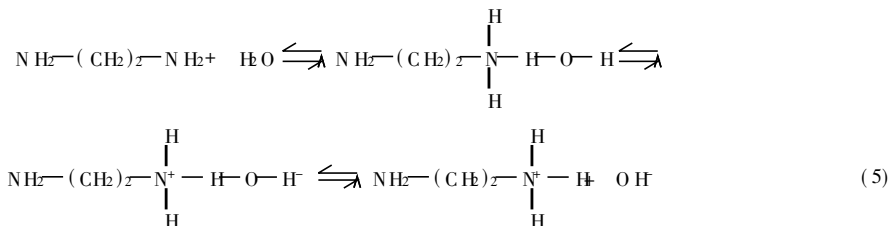
1966年大学本科毕业。曾任沈阳东北助剂总厂副厂长兼总工程师。

2 反应历程

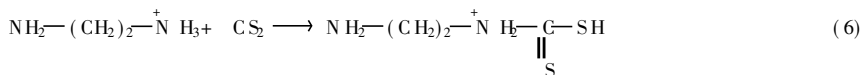
首先,由于氢键的作用乙二胺与水缔合,有下述平衡关系:



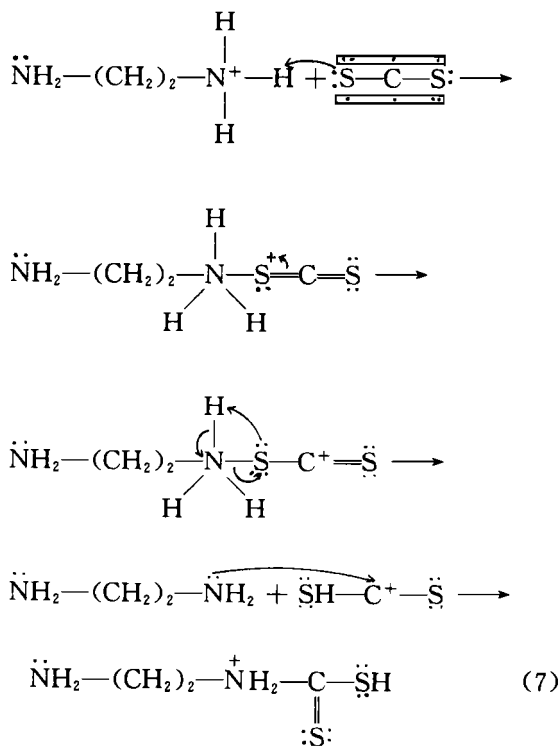
反应历程是:



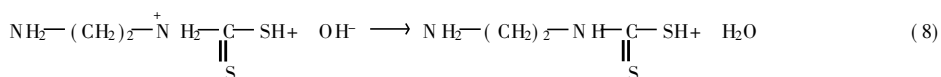
式 (4) 生成的 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{N}^+\text{H}_3$ 与 CS_2 反应:



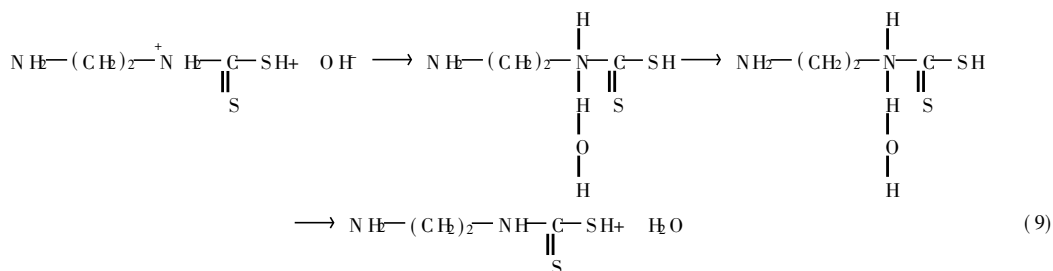
反应历程是:



$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{N}^+\text{H}_2-\text{C}(=\text{S})-\text{SH}$ 与式 (4) 中生成的 OH^- 反应:

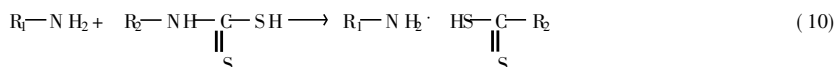


反应历程是:

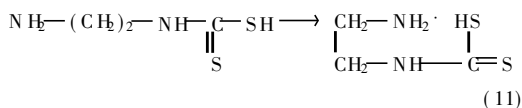


至此,第一步反应完成,得到中间产物乙胺替氨基荒酸。式(4)是反应的起点,式(8)是反应的终点。水自反应的起点参与反应,至反应结束复原为水,完成一个反应循环。

第二步反应是乙胺替氨基荒酸环化生成亚乙基硫脒。氨基荒酸具有与胺作用生成内分子化合物的特性,我们用通式描述为:

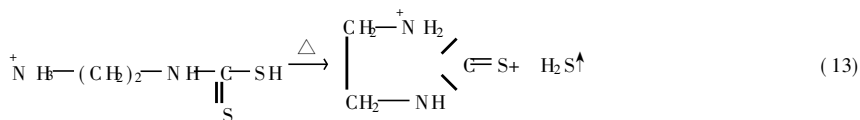


乙胺替氨基荒酸一端具有氨基荒酸的性质,另一端具有胺的性质,两端能够联结生成内分子化合物,即

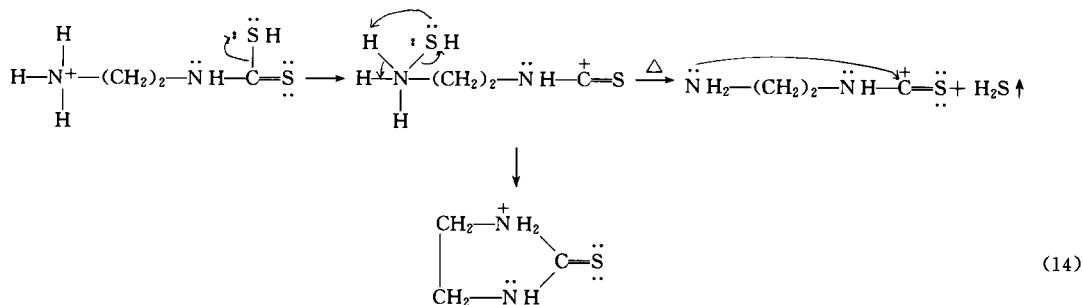


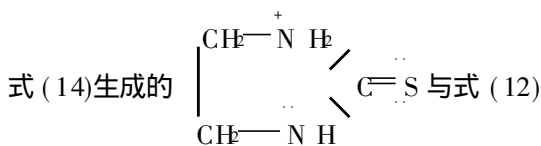
但在水中,乙胺替氨基荒酸一端的氨基与水缔合不是生成 $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}_2 \cdot \text{HS} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}=\text{S} \end{array}$ 而是生

成 $\text{N}^+\text{H}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{C}-\text{SH}$ 和 OH^- :

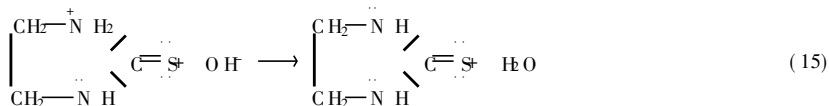


反应历程是:





生成的 OH 反应:



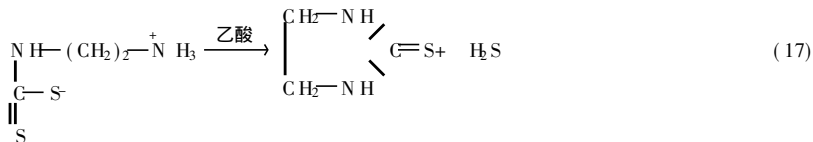
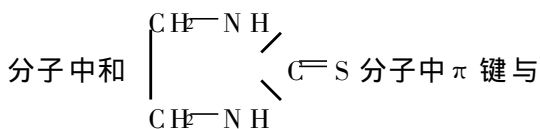
第二步反应完成,得最终产物亚乙基硫脲。在这步反应过程中,水仍然是从开始就参与反应,至反应结束又复原为水,完成一个反应循环。到此,以水为反应介质,以二硫化碳和乙二胺为原料制备亚乙基硫脲的全部反应过程完成。

3 对反应过程的几点说明

对反应过程作以下几点说明:

1) 式 (4) 是可逆反应,但式 (6) 反应使式 (4) 反应具有了方向性,即向右移动并进行到底。同理,式 (13) 反应使式 (12) 反应进行到底。

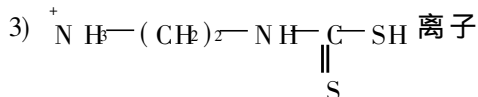
2) 式 (4) 反应和式 (12) 反应是可逆的,而与之对应的式 (8) 反应和式 (15) 反应是不可逆的。原因是 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})\text{SH}$



这两个反应式是不正确的。原因在于:

1) 式 (16) 中的生成物 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})\text{S}^-$ 不但不是一个完整的反应产物,而且也不可能在这步反应中出现。这步反应的产物应是式 (2) 和 (8)

相邻氨基 N 原子上的孤电子对形成共轭体系,使 N 原子难以与水缔合,所以式 (8) 反应和式 (15) 反应是不可逆的。

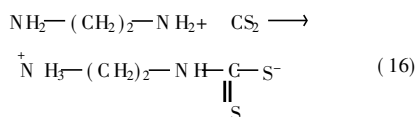


在式 (14) 反应中是巯基 ($-\text{SH}$) 的 S 原子而不是 $-\text{S}-$ 的 S 原子给出孤电子对参与反应。这是因为双键 S 原子的 π 键与相邻 N 原子的孤电子对共轭而使这个硫原子比单键 S 原子稳定的缘故,即 $-\text{SH}$ 的 S 原子比 $-\text{S}-$ 的 S 原子的外层电子活跃而容易跃出。

4 对传统反应式的修正

我国制备亚乙基硫脲用的传统反应式^[1]为:

缩合反应:



环化反应:



的 反 应 生 成 物 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})\text{SH}$ 。而

$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})\text{SH}$ 与水缔合按

式 (12) 反 应 生 成

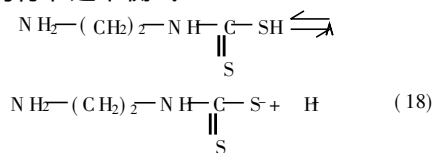
$^+ \text{N H}_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{N H} - \underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{S H}$ 和 O H^- 。式

(12) 是 环 化 反 应 的 起 点。

$^+ \text{N H}_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{N H} - \underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{S H}$ 的 巯基不电

离,而是按式(13)进行反应, $-\text{SH}$ 断离转化
成硫化氢 $\text{N H}_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{N H} - \underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{S H}$ 的

巯基电离有下述平衡式:



从上面的分析中可以得出: 在式(16)中没有

$^+ \text{N H}_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{N H} - \underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{S}^-$ 这种物质存

在,即反应式(16)不成立。

2)反应式(16)不成立,反应式(17)也相应不成立。

3)式(17)中加入乙酸,其意为乙酸是该反应的环化剂或催化剂。其实不然,大量硫化氢生成和逸出后才滴加乙酸,滴加乙酸时环化反应已经完成。乙酸的作用是反应完成后净化产品,调节 pH 值,以利产品分离。乙酸与环化反应无关,在反应式中不应该列出。

参考文献

- 1 《合成材料助剂手册》编写小组. 合成材料助剂手册. 北京:化学工业出版社,1985 738

收稿日期 1996-09-03