

酰异硫氰的研究

VI. 双酰异硫氰与二元胺的反应*

黎永猷

陈耀祖

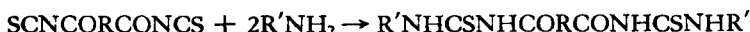
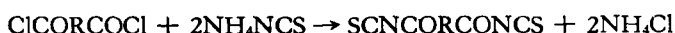
(甘肃工业大学化工系)

(兰州大学化学系)

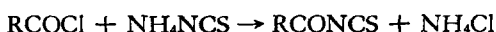
当系统地研究了单酰异硫氰的反应性能以后^[1-7], 我們想观察一下双酰异硫氰的反应性能。这一类型的化合物文献上迄今尚未见过报导。在我們以前的工作中, 已经观察到单酰异硫氰与胺类化合物之间的反应与异氰酸酯与胺类之间的反应很相似, 鉴于双异氰酸酯与二元胺反应能产生有特殊性能的聚脲^[8], 因此, 企图通过双酰异硫氰与二元胺之间的反应来合成一些聚酰硫脲, 并观察它们的性能。本文即报告这方面的初步结果。

正如单酰氯与 NH_4SCN 反应时一样, 双酰氯在无水丙酮溶液中能与过量的 NH_4SCN 顺利反应, 定量地得到双酰异硫氰。我們未将双酰异硫氰自丙酮溶液中分离出来, 但是从下列几方面证实了双酰异硫氰的结构, 并且从而推测双酰异硫氰与二元胺之间的反应应该与单酰异硫氰与一元胺之间的反应相同。

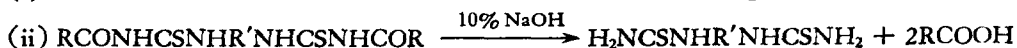
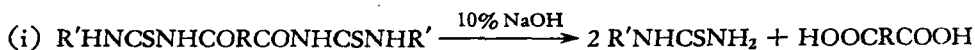
1. 双酰异硫氰与一元胺反应获得双酰硫脲(见表1):



2. 单酰异硫氰与二元胺反应获得双酰硫脲(见表1):



3. 上述双酰硫脲水解后可以如所预料地获得相应的羧酸及硫脲, 产率达80—90%。产品经纯化后, 与可靠样品测混合熔点均不降低(见表2):



然后, 我們用三种双酰异硫氰(己二酰异硫氰、壬二酰异硫氰及对苯二甲酰异硫氰)与五种二元胺(肼、乙二胺、己二胺、对苯二胺与联苯胺)在无水丙酮溶液中室温下进行聚合反应十二小时, 制得了十种高聚物(见表3)。

这些高聚物基本上是线型聚合体, 其重复单位为:



对一些高聚物的红外光谱进行了研究。例如发现己二酰异硫氰与己二胺聚合反应产物(L-66)在2—15毫微米范围的吸收光谱中(见图1a)有表征仲酰胺 $\text{C}=\text{O}$ 的5.85—6.1

* 本文收到日期: 1963年9月18日。

曾在1963年中国化学会年会(青岛)上宣读; 第V报见中国科学12, 143 (1963)。

表 1 几种双酰硫脲性质及分析数据

编号	双 酰 硫 脲 的 结 构	熔 点 ℃	元素分析, N%		外 貌	产 率 %
			理 论	实 测		
A6		192—3	13.53	13.53	自醋酸中结晶 为黄色结晶	48.5
A9		135—7	12.28	12.51 12.10	自丙酮中结晶 为淡黄色粉末	39.5
AT		290	13.20	12.81 12.81	自吡啶中结晶 为淡黄色粉末	46.0
2B		220—1	14.51	14.50 14.33	自吡啶中结晶 为淡橘色片状结晶	62.0
6B		177—8	12.67	12.08 12.63	自吡啶中结晶 为淡黄色片状结晶	45.0
PB		237—8	12.90	13.22 13.45	自吡啶中结晶 为淡黄色针状结晶	76
BB		240—1	10.98	—	自二甲基甲酰胺中结晶 为黄绿色结晶	94

表 2 双酰硫脲水解产物

代 号	酸		硫 脲		回 收 率 %
	结 构	熔点, °C	结 构	熔点, °C	
A6	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	151—3		153—4	86.3
AT	HOOC-C ₆ H ₄ -COOH	300 升华	同 上	153—4	91.7
2B		122		191—2	98.0
6B	同 上	同 上		194—5	80.0
PB	同 上	同 上		223—4	81.7
BB	同 上	同 上		300 以上	80.5

表 3 各种高聚酰硫脲性质及分析数据

編 号	聚 合 体 鏈 中 重 复 单 位	軟 化 点 ℃	比 液 对 数 粘 度	元 素 分 析 N%			外 貌	产 率 %
				理 論	实 測	实 測		
L-26	$\text{—}(\text{CH}_2)_2\text{NHCNHC}(\text{CH}_3)_2\text{CNHCNH—}$	185 分解	0.10	19.45	17.43	浅黄色粉末	—	
L-66	$\text{—}(\text{CH}_2)_4\text{NHCNHC}(\text{CH}_3)_2\text{CNHCNH—}$	180 分解	0.18	16.28	16.26	同 上	31.0	
L-69	$\text{—}(\text{CH}_2)_4\text{NHCNHC}(\text{CH}_3)_2\text{CNHCNH—}$	125—9	0.10	14.51	13.30	同 上	21.0	
L-P6	$\text{—}(\text{CH}_2)_4\text{NHCNHC}(\text{CH}_3)_2\text{CNHCNH—}$	300 不熔	0.20	16.66	16.53	灰色粉末	65.5	
L-P9	$\text{—}(\text{CH}_2)_4\text{NHCNHC}(\text{CH}_3)_2\text{CNHCNH—}$	150—3	0.16	14.81	14.21	同 上	50.0	
L-0T	$\text{—NHCNHC}(\text{CH}_3)_2\text{CNHCNH—}$	300 不熔	0.069	20.00	—	黄色粉末	38.0	
L-2T	$\text{—}(\text{CH}_2)_2\text{NHCNHC}(\text{CH}_3)_2\text{CNHCNH—}$	210 分解	0.12	18.18	17.19	浅黄色粉末	52	
L-6T	$\text{—}(\text{CH}_2)_4\text{NHCNHC}(\text{CH}_3)_2\text{CNHCNH—}$	120—5	0.12	15.38	—	棕色胶块	35	
L-PT	$\text{—}(\text{CH}_2)_4\text{NHCNHC}(\text{CH}_3)_2\text{CNHCNH—}$	300 不熔	0.11	15.73	16.22	黄绿色粉末	56	
L-BT	$\text{—}(\text{CH}_2)_4\text{NHCNHC}(\text{CH}_3)_2\text{CNHCNH—}$	300 不熔	0.13	12.96	13.04	橘红色粉末	62	

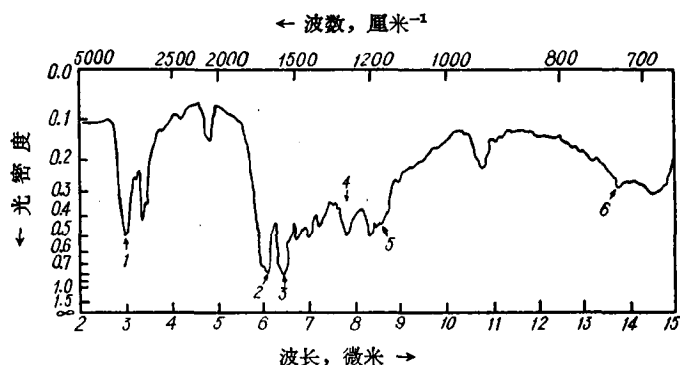


图 1a 聚合物 L-66 的红外吸收光谱图

1, 胺的 NH 伸缩振动; 2, 仲酰胺之 C=O 伸缩振动; 3, 非环状仲酰胺之 NH 及 C—N 伸缩振动; 4, 仲酰胺之 NH 变角及 C—N 伸缩振动; 5, —NH—CS— 之 C=S 伸缩振动; 6, —(CH₂)₄— 骨架振动。

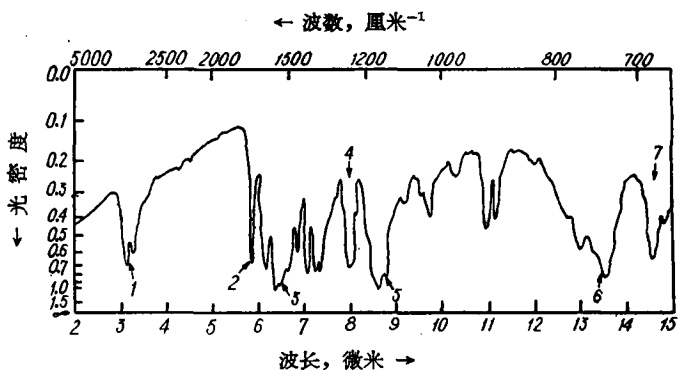


图 1b 化合物 A6 之红外吸收光谱图

1, 苯环之 C—H 伸缩振动、胺之 NH 伸缩振动; 2, 仲酰胺之 C=O 伸缩振动; 3, 非环状仲酰胺之 NH 变角及 C—N 伸缩振动; 4, 仲酰胺之 NH 及 CN; 5, —NH—CS— 之 C=S 伸缩振动; 6, —(CH₂)₄— 骨架振动; 7, 单取代苯环之 C—H 面外振动。

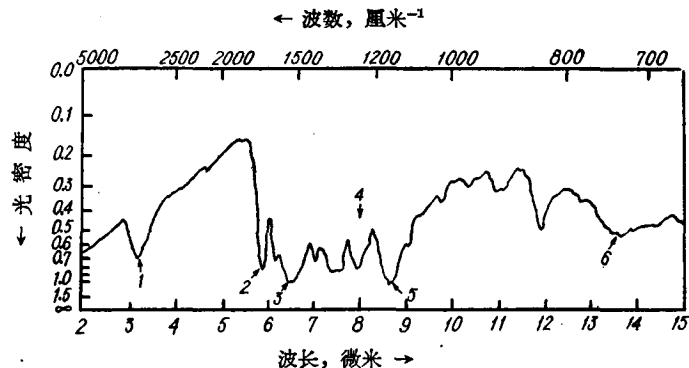


图 1c 聚合物 L-P6 红外吸收光谱图

1, 苯环之 C—H 伸缩振动、胺之 NH 伸缩振动; 2, 仲酰胺之 C=O 伸缩振动; 3, 非环状仲酰胺之 NH 变角及 C—N 伸缩振动; 4, 仲酰胺之 NH 及 CN; 5, —NH—CS— 之 C=S 伸缩振动; 6, —(CH₂)₄— 之骨架振动。

图 1 红外吸收光谱图

[采用 Perkin-Elmer 21 型红外分光光度计, KBr 片厚 0.4 毫米, L-66 (含量 1%) 片厚 0.4 毫米, A6 (含量 1%) 片厚 0.4 毫米, L-P6 (含量 1%) 片厚 0.4 毫米]

毫微米吸收带, 非环状仲酰胺 N—H 及 C—N 的 6.3—6.65 毫微米吸收带, 仲酰胺 N—H 及 C—N 的 7.8—8.0 毫微米吸收带, —NH—CS— 中 C=S 的 8.6 毫微米吸收带, 以及 —(CH₂)₄— 的 13.58 毫微米吸收带; 而已二酰异硫氰与对苯二胺聚合反应产物 (L-P6) 在 2—15 毫微米范围的吸收光谱 (图 1c) 中, 除有上述各种基团以及苯环的特征吸收带以外, 并且在这范围内, 它的红外吸收光谱与相近结构的低分子化合物己二酰苯硫脲相应的红外吸收光谱 (图 1b) 极相似。

高聚物的紫外吸收光谱曲线与相应结构的低分子化合物的极为相似, 例如 L-P6 的吸收曲线与己二酰苯硫脲的吸收曲线, 以及 L-PT 的吸收曲线与 1,4-二苯甲酰苯二硫脲的吸收曲线相似 (见图 2)。

对七种高聚物进行了 X 光衍射分析, 发现它们都有良好的晶序。

对这些高聚物性能的初步观察结果如下:

1. 这些高聚物一般为有色粉末物质, 几乎不溶于一般有机溶剂中, 但易溶于二甲基甲酰胺中, 特别是冷浓硫酸中。

2. 有较高的软化点 (120—300℃ 以上), 并且聚酰硫脲的软化点随分子中脂肪碳链增长而下降, 链中引入苯环则软化点增高。

3. 其电阻率一般是 10^{10} — 10^{11} 欧姆-厘米。

实 验 部 分

双酰硫脲的制备

表 1 中所示双酰硫脲的一般制法如下: 将 0.01 克分子的双酰氯溶于 5 毫升丙酮中 (经无水 Na₂CO₃ 干燥过)。另取 10 毫升丙酮溶解 0.025 克分子的

NH₄NCS (曾在室温下, CaCl₂ 上减压干燥过)。然后将两溶液混合, 即有白色固体 NH₄Cl 产生。微热并摇荡混合液后, 过滤。用少量丙酮洗沉淀两次, 随后将所得的含酰异硫氰的丙酮溶液在摇荡下缓缓加入含有 0.02 克分子的一元胺的 5 毫升丙酮溶液中。加毕即有沉淀, 半固体或油状物出现。将混合液微热, 放置过夜。次日加入 20 毫升水, 又有部分沉淀产生。过滤, 将沉淀依次用 5% Na₂CO₃ 及 5% 盐酸各 10 毫升研洗, 吸滤, 再用水淋洗沉淀两次。干燥后称量。粗产品在适当溶剂中重结晶, 干燥后测其熔点并进行元素分析 (见表 1)。单酰氯与二元胺制备酰二硫脲的反应操作与上相似, 结果也列于表 1 中。

双酰硫脲的水解

上述双酰硫脲的水解一般操作如下: 称取 200 毫克的双酰硫脲加入 2 毫升 10% NaOH 溶液和 6 毫升水。当加热数分钟后, 样品转变为白色沉淀或溶解。减压蒸去适量的水分, 放置冷却即有相应的硫脲沉淀产生。过滤, 用少量水洗两次。沉淀干燥后称量, 纯化后, 测其熔点并与已知样品的混合熔点不降低 (见表 2)。滤去沉淀后的母液用浓盐酸酸化即

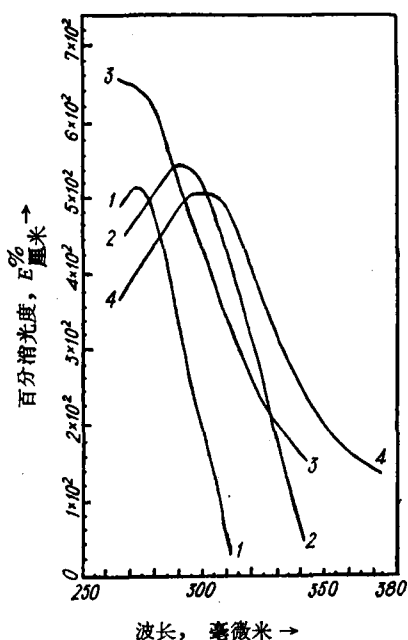


图 2 紫外吸收光谱

- 1, 样品编号 A6 (低分子化合物);
- 2, 样品编号 L-P6 (聚合物);
- 3, 样品编号 PB (低分子化合物);
- 4, 样品编号 L-PT (聚合物)。

[采用 Unicam SP 500 型分光光度计, 0.4 毫米狭缝 1 厘米石英比色槽, 溶剂为二甲基甲酰胺]

有相应的羧酸沉淀产生。过滤，用水淋洗，干燥后称量。纯化后测其熔点，并与已知样品测混合熔点（见表 2）。

聚酰硫脲的制备

如上所述制取含有 0.01 克分子的双酰异硫氰的丙酮溶液，缓缓加入溶有 0.01 克分子二元胺的 5 毫升丙酮溶液中。加毕即有沉淀、胶状物或油状物出现。放置过夜，次日加入 20 毫升水亦有沉淀产生。过滤，依次用 5% Na_2CO_3 和 5% 盐酸各 10 毫升研洗，再用适量水淋洗，然后将沉淀依次用少量甲醇、丙酮或乙醚洗涤，干燥后称量测其软化点和比液对数粘度等（见表 3）。

聚合物的降解

以 L-BT 和 L-PT 为例说明：称取 200 毫克 L-BT 和 L-PT 加入 5 毫升 10% NaOH 加热 15 分钟后。前者由橘红色转变为乳白色硫脲沉淀，后者溶解后再产生白色硫脲沉淀。冷后过滤，用少量水淋洗，干燥后分别称量为 50 毫克与 60 毫克。自 L-BT 所得 4,4'-联苯二硫脲与 L-PT 所得对苯二硫脲经纯化后与按文献[9]方法制取的样品测定混合熔点不降低。取出的母液用适量浓盐酸酸化后有相应的羧酸产生，并有 H_2S 放出，过滤，干燥后称量前者 120 毫克后者 100 毫克。纯化后与已知对苯二甲酸混合熔点不降低。

粘度的测定

采用 Ostwald 粘度计，溶剂采用重蒸馏过的浓硫酸，纯溶剂在 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下流出时间为 135.5 秒，样品溶液皆在 1—2 小时内测定。个别样品溶液经六日室温放置后再测定流出时间相差不到 1 秒，故粘度无显著变化，足证高聚物在测定条件下未发生解聚作用。粘度按下式计算：比液对数粘度 = $(2.3 \log t/t_0)/C$ ，其浓度 C 皆采取 0.5 克/分升。

电阻率测量

在室温下采用冲击法测量，所得结果一般在 10^{10} — 10^{11} 欧姆-厘米范围内。

摘 要

双酰异硫氰与二元胺在丙酮溶液中室温下进行聚合可获得线型高聚物——聚酰硫脲。对这些高聚物的结构与性能作了初步的探讨与观察。

志謝：红外光谱由中国科学院兰州化学物理研究所；紫外光谱和 X 射线衍射由西北地质局中心实验室；元素分析由兰州大学有机微量分析室代做；甘肃工业大学胡宗礼、刘贤增两同志协助进行部分实验工作，均此致谢。

参 考 文 献

- [1] 王葆仁，化学学报 **20**, 73 (1954)。
- [2] 陈耀祖、王葆仁，化学学报 **20**, 77 (1954)。
- [3] 陈耀祖，化学学报 **19**, 153 (1953); **20**, 68 (1954)。
- [4] 陈耀祖、倪胤皓，化学学报 **22**, 343 (1956); **23**, 280 (1957)。
- [5] 陈耀祖、张自义，科学通报 **1962**, 第 8 期, 37; 中国科学 **12**, 143 (1963); 化学学报 **30**, 10 (1964)。
- [6] 陈耀祖、张自义、陈立民，“中国化学会 1963 年年会论文摘要集”，132 页。
- [7] 陈耀祖、胡惠民、胡焱荣、续世经、牛志超，“教育部直属高等学校有机化学科学讨论会论文摘要集”上册，106 页（天津，1963）。
- [8] B. B. Коршак, “高分子化合物化学”（中译本），科学出版社，1955，500 页。
- [9] “Beilstein Handbuch der organischen Chemie” **13**, (a) 229; (b) 105。

STUDIES ON ACYLISOTHIOCYANATES

VI. REACTIONS OF DIACYLISOTHIOCYANATES WITH DIAMINES

LII YUNG-HSIEN

AND

CHEN YAO-TSO

(Department of Chemical Engineering,
Kansu Industrial College)

(Department of Chemistry,
Lanchow University)

ABSTRACT

Diacylisothiocyanates reacted readily with diamines to form linear polymers of acylthioureas with the following repeating unit:



Ten of such polyacylthioureas have been synthesized through the reactions of adipic, azelaic and terephthalic diisothiocyanates with hydrazine, ethylenediamine, hexamethylenediamine, *p*-phenylenediamine and benzidine respectively. The structure of the polymers obtained have been confirmed by elementary analysis, degradation examination, ultra-violet as well as infra-red spectroscopy. These polymers were coloured (yellow to orange) powder, sparingly soluble in common organic solvents but readily soluble in dimethylformamide and cold conc. sulfuric acid. The x-ray diffraction patterns showed that these polymers possessed fair crystallinity. The softening points of the polymers decreased with increasing length of the aliphatic carbon-chain and increased when benzene nuclei were introduced into the chain. Four out of these polymers possessed softening points higher than 300°C.