

文章编号:2095-0411(2015)02-0006-05

# 三氯异氰尿酸促进硫代磷酸酯的高效简便合成\*

王 亮,陈 群,何明阳

(常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164)

**摘要:**以三氯异氰尿酸(TCCA)为促进剂,硫酚和亚磷酸酯为原料合成一系列硫代磷酸酯,并用 $^1\text{H}$  NMR, $^{13}\text{C}$  NMR 和质谱对产物结构进行表征。与传统方法相比,该法快速、高效、反应条件温和且底物兼容性好,为硫代磷酸酯的合成提供新的途径。

**关键词:**三氯异氰尿酸;硫代磷酸酯;磷酸酯;硫酚

中图分类号:O 621.3

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2015.02.002

## Trichloroisocyanuric Acid-Promoting the Convenient and Efficient Synthesis of Thiophosphates

WANG Liang, CHEN Qun, HE Ming-yang

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** A series of thiophosphates were synthesized by coupling reaction between thiophenols and phosphites promoted by trichloroisocyanuric acid(TCCA). All the compounds were characterized by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and Mass. Compared with conventional methods, this protocol shows some advantages such as fast, highly efficient, mild and good substrate compatibility. This work provides a new methodology for the synthesis of thiophosphates.

**Key words:** trichloroisocyanuric acid; thiophosphates; phosphonate; thiophenol

硫代磷酸酯是一种重要的有机合成中间体,广泛应用于农业、医药等领域<sup>[1-3]</sup>。通常,硫代磷酸酯的合成主要经由硫酚(醇)与亚磷酸酯的偶联反应来制备(图 1)。Timperley 等<sup>[4]</sup>以氯气或溴活化二烷基亚磷酸酯,并在强碱作用下合成了硫代磷酸酯。然而,反应用到较毒的氯气或溴,且反应条件不易控制。Kaboudin 等<sup>[5]</sup>以卤代烃和硫为原料,微波条件下原位生成了硫醇,进而与二烷基亚磷酸酯偶联。该反应避免了硫醇的直接使用,但是反应兼容性差,只用于二乙基亚磷酸酯和烷基卤代烃的反应。

Harveyh 等<sup>[6]</sup>以二硫化物为原料,并用 NaH 对亚磷酸酯进行活化。该反应兼容性较差,且反应会导致副产物硫醇钠的产生。Gao 等<sup>[7]</sup>报道了类似的铜催化的亚磷酸酯与二硫化物的偶联反应,但是金属催化剂的使用以及副产物硫醇钠的生成仍然是该体系的缺陷。近来, Lee<sup>[8]</sup>报道一种合成硫代磷酸酯的新方法。他们以氯代丁二酰亚胺(NCS)为促进剂,在室温条件下快速合成了相应的产物,但是反应伴随着大量副产物(丁二酰亚胺)不易去除。为了快速、高效地合成硫代磷酸酯,本文以苯硫酚和亚磷酸二

\* 收稿日期:2014-12-19。

基金项目:国家自然科学基金项目资助(21302014)。

作者简介:王亮(1984-),男,江苏常州人,博士,讲师,主要从事有机方法学方面研究。通讯联系人:何明阳(1962-),

E-mail:hemingyangjpu@yahoo.com

苯酯为原料,以 TCCA 代替 NCS,优化反应条件,制备一系列硫代磷酸酯衍生物,并用<sup>1</sup>H NMR,<sup>13</sup>C NMR 和质谱对产物进行表征。该反应快速、简便、产率高且产物易于分离。

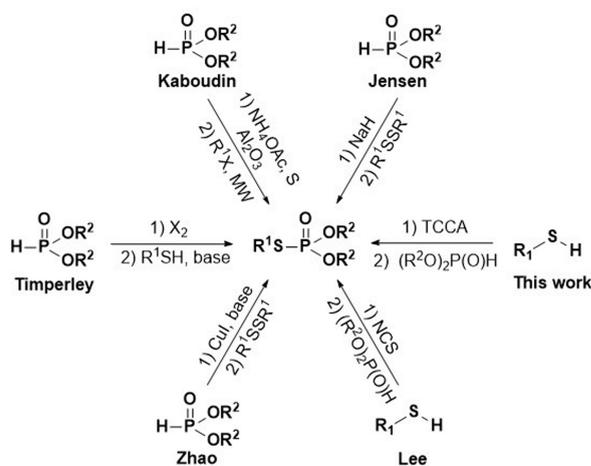


图 1 硫代磷酸酯的合成方法

Fig. 1 Methods for the synthesis of thiophosphates

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

硫酚或硫醇(>97%,上海阿拉丁试剂有限公司);三氯异氰尿酸(97%,上海阿拉丁试剂有限公司);亚磷酸二苯酯,亚磷酸二甲酯,亚磷酸二丁酯(99%,上海阿拉丁试剂有限公司);其他试剂及溶剂(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

AVANCE III 400MHz 核磁共振仪,瑞士布鲁克公司;GCMS-QP2010 气质联用仪,日本岛津公司;ZF-IA 紫外分析仪,上海和勤分析仪器有限公司;IKA RV10 旋转蒸发仪,德国 IKA 公司。

### 1.2 三苯基硫代磷酸酯的合成

在 25mL 单口烧瓶中依次加入苯硫酚 0.33g (3mmol), 5mL 乙腈和三氯异氰尿酸 0.23g (1mmol),室温下搅拌 10min。随后,加入亚磷酸二苯酯 0.70g(3mmol),继续搅拌 10min(TLC 跟踪)。反应结束后,过滤去除析出的氰尿酸,乙酸乙酯萃取(10mL×3),有机相经水洗,无水硫酸钠干燥,旋转蒸除有机溶剂,柱层析分离得无色油状液体 0.89g,产率 87%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂对反应的影响

首先,以苯硫酚(1a)和亚磷酸二苯酯(2a)为原料,室温条件下考察了不同溶剂对反应的影响,结果见表 1。

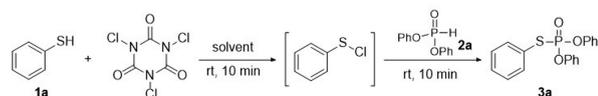


表 1 溶剂对反应的影响

Table 1 Influence of solvent on the reaction

编号	溶剂	产率/%
1	甲苯	60
2	四氢呋喃	72
3	乙醚	65
4	二氧六环	70
5	N,N-二甲基甲酰胺	68
6	二甲亚砜	15
7	乙腈	87

研究发现,溶剂对反应有较大影响。当以甲苯、四氢呋喃、乙醚、二氧六环以及 N,N-二甲基甲酰胺为溶剂时,反应较为平稳,产物为中等产率。而以二甲亚砜为溶剂时,反应很慢,产率仅为 15%。当苯硫酚与三氯异氰尿酸在乙腈中混合时,反应相当迅速,10min 左右溶液中有固体氰尿酸析出,说明苯硫酚已彻底转化成相应的苯硫氯。该中间体具有较高活性,立即与亚磷酸二苯酯反应生成相应的产物 3a 且产率高达 87%。

### 2.2 硫酚与亚磷酸酯的反应

不同取代基的苯硫酚与亚磷酸酯的反应见表 2。从表中结果可以看出,带有不同取代基的苯硫酚与亚磷酸酯都能顺利的进行反应,产率为 65%~92%。苯环上取代基对反应有一定影响。当以亚磷酸二苯酯为原料时,供电子基团能有效促进反应进行,例如对甲氧基苯硫酚,反应产率为 85%。当亚磷酸二甲酯参与反应时,硫酚上取代基对反应有较大的影响。苯硫酚与亚磷酸二甲酯反应较为顺利,产率为 81%;而对甲氧基苯硫酚效果则不太理想,产率较低(66%)。相反,带有强吸电子基团的对三氟甲基苯硫酚活性较高,产率高达 89%。对当亚磷酸二正丁酯的反应情况也进行了研究,发现强吸电子基团则对反应有一定的抑制作用,例如对三氟甲基苯硫酚,其反应产率为 67%;而强供电子基团对反应则有较好的促进作用,例如对甲氧基苯硫酚,其反应产率为 92%。另外,取代基位阻效应不明显,

邻溴苯酚的反应产率亦高达 89%。

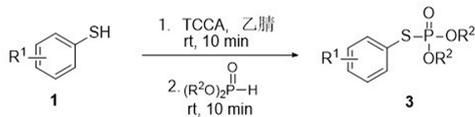


表 2 不同硫醇与亚磷酸酯的反应

Table 2 Reaction of various thiophenols with phosphonates

编号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	产物	产率/%
1	H	Ph	3a	87
2	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	Ph	3b	74
3	<i>p</i> -Br	Ph	3c	70
4	<i>p</i> -F	Ph	3d	69
5	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	Ph	3e	85
6	H	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3f	90
7	H	CH <sub>3</sub>	3g	81
8	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3h	66
9	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3i	89
10	<i>m</i> -CF <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3j	83
11	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3k	67
12	<i>o</i> -Br	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3l	89
13	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3m	92

## 2.3 硫醇与亚磷酸酯的反应

接下来,考察了硫醇的反应活性,结果见表 3。由表 3 可知,该反应体系对硫醇也显示了较好的兼容性。带有不同取代基的硫醇,例如环己基硫醇、正己硫醇以及苄硫醇都能顺利的与亚磷酸酯发生反应,且产率也较为理想(75%~88%)。

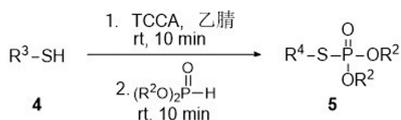


表 3 硫醇与亚磷酸酯的反应

Table 3 Reaction of alkyl thiols with phosphonates

编号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	产物	产率/%
1	cyclohexyl	Ph	5a	88
2	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Ph	5b	76
3	benzyl	Ph	5c	78
4	cyclohexyl	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	5d	75
5	cyclohexyl	CH <sub>3</sub>	5e	70

## 2.4 产物表征

所有产物经<sup>1</sup>H NMR,<sup>13</sup>C NMR 和质谱进行表征,其数据如下:

3a:无色油状液体;<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 7.16~7.30(m,6H),7.31~7.37(m,7H),7.48~7.51(m,2H);<sup>13</sup>C NMR(100MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 115.3,120.3(d,*J* = 2.7Hz),125.5,129.2,129.4,

129.5,129.7,135.1(d,*J* = 5.4Hz),150.2(d,*J* = 9.1Hz);<sup>31</sup>P NMR(162MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 15.52;MS(EI) *m/z*:342(M<sup>+</sup>)。

3b:黄色油状液体;<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 2.33(s,3H),7.11~7.21(m,8H),7.30~7.38(m,6H);<sup>13</sup>C NMR(100MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 21.1,115.4,120.4(d,*J* = 5.5Hz),125.5,129.2,129.7,130.2(d,*J* = 2.8Hz),135.2(d,*J* = 5.5Hz),140.0,150.3(d,*J* = 9.1Hz);<sup>31</sup>P NMR(162MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 15.93;MS(EI) *m/z*:356(M<sup>+</sup>)。

3c:无色油状液体;<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 7.18~7.23(m,6H),7.31~7.35(m,6H),7.42~7.44(m,2H);<sup>13</sup>C NMR(100MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 115.3,120.3(d,*J* = 4.6Hz),125.7,129.2,129.8,132.5(d,*J* = 2.8Hz),136.6(d,*J* = 5.4Hz),150.1;<sup>31</sup>P NMR(162MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 14.49;MS(EI) *m/z*:429(M<sup>+</sup>)。

3d:无色油状液体;<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 7.00~7.05(m,2H),7.19~7.26(m,6H),7.33~7.37(m,4H),7.43~7.47(m,2H);<sup>13</sup>C NMR(100MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 115.3,116.7(dd,*J* = 2.4,21.8Hz),120.4(d,*J* = 4.8Hz),125.7,129.8,137.4(q,*J* = 4.7Hz),150.2(d,*J* = 8.6Hz),163.7(dd,*J* = 3.8,250.1Hz);<sup>31</sup>P NMR(162MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 15.19;MS(EI) *m/z*:360(M<sup>+</sup>)。

3e:无色油状液体;<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 3.77(s,3H),6.83~6.85(m,2H),7.17~7.22(m,6H),7.31~7.39(m,6H);<sup>13</sup>C NMR(100MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 55.2,114.7(d,*J* = 8.2Hz),115.0(d,*J* = 2.7Hz),120.3(d,*J* = 5.4Hz),125.4,129.6,136.8(d,*J* = 5.5Hz),150.2(d,*J* = 8.2Hz),160.8(d,*J* = 2.7Hz);<sup>31</sup>P NMR(162MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 16.17;MS(EI) *m/z*:372(M<sup>+</sup>)。

3f:无色油状液体;<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 0.88(t,*J* = 7.4Hz,6H),1.30~1.40(m,4H),1.59~1.66(m,4H),4.06~4.17(m,4H),7.33~7.36(m,3H),7.55~7.58(m,2H);<sup>13</sup>C NMR(100MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 13.4,18.5,31.9(d,*J* = 7.3Hz),67.6(d,*J* = 6.3Hz),126.5,128.8(d,*J* = 2.8Hz),129.1(d,*J* = 1.9Hz),134.3(d,*J* = 4.5Hz);<sup>31</sup>P NMR(162MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 23.60;MS(EI) *m/z*:302(M<sup>+</sup>)。

3g:黄色油状液体;<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ 3.80~3.84(m,6H),7.34~7.38(m,3H),7.55

~7.58 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  54.1(d,  $J = 5.4\text{Hz}$ ), 125.8(d,  $J = 7.3\text{Hz}$ ), 129.0(d,  $J = 2.8\text{Hz}$ ), 129.3(d,  $J = 2.7\text{Hz}$ ), 134.4(d,  $J = 5.5\text{Hz}$ );  $^{31}\text{P}$  NMR (162MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  26.81; MS(EI)  $m/z$ : 218( $\text{M}^+$ )。

3h: 黄色油状液体;  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.91(t,  $J = 7.4\text{Hz}$ , 6H), 1.33~1.41(m, 4H), 1.60~1.66(m, 4H), 3.80(s, 3H), 4.06~4.15(m, 4H), 6.86~6.88(m, 2H), 7.46~7.48(m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13.4, 18.5, 32.0(d,  $J = 9.4\text{Hz}$ ), 55.2, 67.6(d,  $J = 7.3\text{Hz}$ ), 114.8(d,  $J = 1.8\text{Hz}$ ), 116.4(d,  $J = 8.2\text{Hz}$ ), 136.2(d,  $J = 2.7\text{Hz}$ ), 160.3;  $^{31}\text{P}$  NMR (162MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  24.32; MS(EI)  $m/z$ : 332( $\text{M}^+$ )。

3i: 黄色油状液体;  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.79~3.84(m, 9H), 6.87~6.90(m, 2H), 7.45~7.48(m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  54.0(d,  $J = 6.3\text{Hz}$ ), 55.2, 115.0(d,  $J = 1.8\text{Hz}$ ), 115.8(d,  $J = 6.4\text{Hz}$ ), 136.2(d,  $J = 4.5\text{Hz}$ ), 160.5;  $^{31}\text{P}$  NMR (162MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  27.46; MS(EI)  $m/z$ : 248( $\text{M}^+$ )。

3j: 黄色油状液体;  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.88~0.96(m, 6H), 1.30~1.40(m, 4H), 1.60~1.67(m, 4H), 4.08~4.20(m, 4H), 7.49(t,  $J = 7.8\text{Hz}$ , 1H), 7.61~7.63(m, 1H), 7.78~7.84(m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13.1, 18.4, 31.8(d,  $J = 6.8\text{Hz}$ ), 67.8(d,  $J = 6.8\text{Hz}$ ), 123.3(q,  $J = 271.1\text{Hz}$ ), 125.4, 128.2(d,  $J = 6.8\text{Hz}$ ), 129.5, 130.8, 131.4(q,  $J = 32.0\text{Hz}$ ), 137.5(d,  $J = 4.8\text{Hz}$ );  $^{31}\text{P}$  NMR (162MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  22.27; MS(EI)  $m/z$ : 370( $\text{M}^+$ )。

3k: 无色油状液体;  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.88~0.94(m, 6H), 1.26~1.40(m, 4H), 1.61~1.68(m, 4H), 4.07~4.21(m, 4H), 7.60(d,  $J = 8.4\text{Hz}$ , 1H), 7.72(d,  $J = 8.0\text{Hz}$ , 1H), 7.78~7.84(m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13.3, 18.4, 31.9(d,  $J = 6.8\text{Hz}$ ), 67.9(d,  $J = 6.6\text{Hz}$ ), 123.6(q,  $J = 270.9\text{Hz}$ ), 125.9, 130.7(q,  $J = 32.8\text{Hz}$ ), 131.9(d,  $J = 6.6\text{Hz}$ ), 134.1(d,  $J = 5.4\text{Hz}$ );  $^{31}\text{P}$  NMR (162MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  22.06; MS(EI)  $m/z$ : 370( $\text{M}^+$ )。

3l: 黄色油状液体;  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.88~0.93(m, 6H), 1.32~1.41(m, 4H), 1.61~1.67(m, 4H), 4.11~4.20(m, 4H), 7.17~7.21

(m, 1H), 7.28~7.32(m, 1H), 7.32~7.63(m, 1H), 7.79~7.81(m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13.3, 18.4, 31.9(d,  $J = 7.3\text{Hz}$ ), 67.9(d,  $J = 6.4\text{Hz}$ ), 127.8(d,  $J = 1.8\text{Hz}$ ), 128.1(d,  $J = 7.3\text{Hz}$ ), 128.5(d,  $J = 5.5\text{Hz}$ ), 129.9, 133.3, 136.1(d,  $J = 4.5\text{Hz}$ );  $^{31}\text{P}$  NMR (162MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  22.03; MS(EI)  $m/z$ : 380( $\text{M}^+$ )。

3m: 无色油状液体;  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.84~3.89(m, 6H), 7.20~7.25(m, 1H), 7.30~7.34(m, 1H), 7.64~7.66(m, 1H), 7.74~7.77(m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  54.3(d,  $J = 6.0\text{Hz}$ ), 128.0(d,  $J = 2.4\text{Hz}$ ), 128.0(dd,  $J = 7.8, 106.2\text{Hz}$ ), 130.3(d,  $J = 3.0\text{Hz}$ ), 133.4(d,  $J = 2.4\text{Hz}$ ), 136.4(d,  $J = 4.4\text{Hz}$ );  $^{31}\text{P}$  NMR (162MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  25.14; MS(EI)  $m/z$ : 286( $\text{M}^+$ )。

5a: 无色油状液体;  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.19~1.37(m, 3H), 1.41~1.53(m, 3H), 1.64~1.69(m, 2H), 1.96~2.00(m, 2H), 3.44~3.47(m, 2H), 7.17~7.21(m, 2H), 7.25~7.36(m, 8H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  24.9, 25.6, 34.9(d,  $J = 4.4\text{Hz}$ ), 46.9(d,  $J = 3.6\text{Hz}$ ), 120.5(d,  $J = 4.5\text{Hz}$ ), 125.3, 129.5, 150.0(d,  $J = 8.2\text{Hz}$ );  $^{31}\text{P}$  NMR (162MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  21.64; MS(EI)  $m/z$ : 348( $\text{M}^+$ )。

5b: 无色油状液体;  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.83~0.87(m, 3H), 1.17~1.33(m, 6H), 1.55~1.62(m, 2H), 2.89~2.96(m, 2H), 7.18~7.25(m, 2H), 7.28~7.38(m, 8H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13.8, 22.2, 27.8, 30.4(d,  $J = 5.4\text{Hz}$ ), 30.9, 31.6(d,  $J = 3.7\text{Hz}$ ), 120.5(d,  $J = 4.6\text{Hz}$ ), 125.4, 129.6, 150.0(d,  $J = 8.2\text{Hz}$ );  $^{31}\text{P}$  NMR (162MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  22.23; MS(EI)  $m/z$ : 350( $\text{M}^+$ )。

5c: 黄色油状液体;  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.11~4.15(m, 2H), 7.18~7.28(m, 11H), 7.30~7.35(m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  35.7(d,  $J = 3.6\text{Hz}$ ), 120.6(d,  $J = 4.6\text{Hz}$ ), 125.6, 127.8, 128.7, 128.9, 129.7, 136.4(d,  $J = 6.4\text{Hz}$ ), 150.1(d,  $J = 8.2\text{Hz}$ );  $^{31}\text{P}$  NMR (162MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  20.69; MS(EI)  $m/z$ : 356( $\text{M}^+$ )。

5d: 无色油状液体;  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.86~0.96(m, 6H), 1.24~1.60(m, 10H), 1.65~1.77(m, 6H), 2.05~2.09(m, 2H), 3.26~3.29

(m, 1H), 4.01 ~ 4.012 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13.4, 18.6, 25.1, 25.7, 32.0 (d,  $J = 7.3\text{Hz}$ ), 35.1 (d,  $J = 5.5\text{Hz}$ ), 45.3 (d,  $J = 3.6\text{Hz}$ ), 66.9 (d,  $J = 6.4\text{Hz}$ );  $^{31}\text{P}$  NMR (162MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  28.01; MS(EI)  $m/z$ : 308( $\text{M}^+$ ).

5e: 黄色油状液体;  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.22 ~ 1.44 (m, 3H), 1.48 ~ 1.61 (m, 3H), 1.73 ~ 1.79 (m, 2H), 2.06 ~ 2.10 (m, 2H), 3.23 ~ 3.31 (m, 1H), 3.75 ~ 3.78 (m, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  24.9, 25.6, 34.9 (d,  $J = 5.4\text{Hz}$ ), 45.3 (d,  $J = 2.8\text{Hz}$ ), 53.4 (d,  $J = 5.5\text{Hz}$ );  $^{31}\text{P}$  NMR (162MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  31.73; MS (EI)  $m/z$ : 224( $\text{M}^+$ ).

### 3 结 论

1) 三氯异氰尿酸(TCCA)能有效活化硫酚和硫醇,并进一步与亚磷酸酯反应,是制备硫代磷酸酯的一种快捷、高效的途径。

2) 该反应是两种亲核试剂的偶联反应,原子经济性好。

3) 相比于 NCS, TCCA 不仅具有更高的氯原子利用率,而且当反应结束时,副产物以固体形式析出,因而可有效监测反应。

### 参考文献:

- [1] Piekutowska M, Pakulski Z. Synthesis of S-glycosyl thiophosphates, thiophosphonates and thiophosphinates by the Michaelis-Arbuzov rearrangement of anomeric thiocyanates[J]. Carbohydr Res, 2008, 343(4): 785-792.
- [2] Kumar T S, Yang T, Mishra S, et al. 5'-Phosphate and 5'-phosphonate ester derivatives of (N)-methanocarba adenosine with in vivo cardioprotective activity[J]. J Med Chem, 2013, 56(3): 902-914.
- [3] Xie R, Zhao Q, Zhang T, et al. Design, synthesis and biological evaluation of organophosphorous-homodimers as dual binding site acetylcholinesterase inhibitors[J]. Bioorg Med Chem, 2013, 21(1): 278-282.
- [4] Timperley T M, Saunders S A, Szpalek J, et al. Fluorinated phosphorus compounds: Part 8. The reactions of bis(fluoroalkyl) phosphorochloridates with sulfur nucleophiles[J]. J Fluorine Chem, 2003, 119(2): 161-171.
- [5] Kaboudin B. A simple and new method for the synthesis of thiophosphates[J]. Tetrahedron Lett, 2002, 43(48): 8713-8714.
- [6] Harvey R, Jacobson E, Jensen E. Phosphonic Acids. VII. The Reaction of Sodium Diethyl Phosphonate with Organic Disulfides [J]. J Am Chem Soc, 1963, 85(11): 1623-1626.
- [7] Gao Y, Tang G, Cao Y, et al. A novel and general method for the formation of S-aryl, Se-aryl, and Te-aryl phosphorochalcogenoates[J]. Synthesis, 2009(7): 1081-1086.
- [8] Liu Y C, Lee C F. N-Chlorosuccinimide-promoted synthesis of thiophosphates from thiols and phosphonates under mild conditions[J]. Green Chem, 2014, 16(1): 357-364.

(责任编辑:殷丽莉)