

## 5-(4-吡啶基)-1,3,4-噁二唑-2-硫酮的合成和谱学研究

王 瑛, 严莲荷

南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094

**摘要** 5-(4-吡啶基)-1,3,4-噁二唑-2-硫酮(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>OS)是异烟肼与二硫化碳发生加成闭环反应时获得。文章初步讨论了反应历程, 提出该反应的机理是亲核加成, 并通过 IR 谱和 NMR 谱对标题化合物的结构进行了表征, 热稳定性测试表明: 该化合物在 506 °C 时完全分解。

**主题词** 闭环反应; 异烟肼; 结构表征

**中图分类号**: O641

**文献标识码**: A

**文章编号**: 1000-0593(2006)12-2229-03

### 引言

含有吡啶基团的化合物具有优良的农药生物活性<sup>[1]</sup>, 1,3,4-噁二唑类杂环化合物也具有抗炎活性和抗菌生物活性<sup>[2, 3]</sup>。通常合成该类化合物时, 有一个含巯基(-SH)的过渡态<sup>[4]</sup>。本文在金属钯催化下, 用含胺基的异烟肼与二硫化碳反应, 直接得到预期产物 5-(4-吡啶基)-1,3,4-噁二唑-2-硫酮, 解出与 Du M<sup>[5]</sup> 报道相同的晶体结构。通过 IR 谱和 NMR 谱, 对标题化合物的结构进一步进行了表征; 测试了标题化合物的热稳定性。初步讨论了异烟肼与二硫化碳反应的历程, 提出该反应的机理是亲核加成。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及试剂

Nexus 870 红外光谱仪, KBr 压片; Bruker AM300 核磁共振仪, TMS 为内标; Perkin-Elmer 240C 元素分析仪; Shimadzu TGA-50 热分析仪(N<sub>2</sub> 保护, 升温速度 20 °C · min<sup>-1</sup>)。乙腈、异烟肼、二硫化碳、氢氧化钠、乙酸乙酯等试剂为分析纯。药品通过商业渠道购买, 没有进一步提纯。

#### 1.2 实验方法

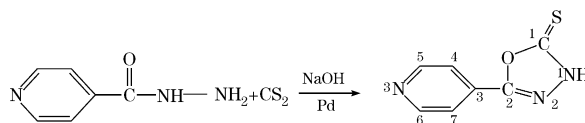
在带有回流装置、搅拌器及温度控制器的三颈瓶中, 加入异烟肼(6.85 g, 0.05 mol), 再加入 150 mL 乙腈做溶剂, 同时加入少量的 Pd 做催化剂, 开动搅拌器, 温度控制在 40 °C, 同时滴加二硫化碳(0.1 mol, 过量)和氢氧化钠(0.05 mol)的 50% 水溶液, 滴速控制在每 1 滴/4 s, 随着二硫化碳和氢氧化钠的加入, 反应液逐渐由白色混浊状变为棕黄色透

明溶液, 滴加完毕后继续反应 2 h, 溶液中出现少量棕黄色悬浮物, 停止加热, 冷却至室温, 溶液中出现棕黄色沉淀, 过滤得粗品。用热乙酸乙酯重结晶得到棕黄色结晶状产物, 干燥后用 FTIR 和 NMR 表征。元素分析结果为 C 46.95%, N 23.51%, H 2.72%。按化学式 C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>OS 计算的理论值为 C 46.93%, N 23.46%, H 2.79%。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 化合物的合成

合成反应可用下式表示。



反应产物表明, 发生了亲核加成的闭环反应。异烟肼上 C 与 O 之间的双键打开, N<sub>2</sub>, N<sub>1</sub> 与 H 之间的单键分别断开, 在 O 原子与 N<sub>1</sub> 原子之间, 连接上由 CS<sub>2</sub> 分子提供的 -C(=S)-基团, 在 C<sub>1</sub> 与硫之间、N<sub>2</sub> 与 C<sub>2</sub> 之间形成双键, 组成由 2 个 N, 2 个 C 和 1 个 O 形成的 1,3,4-噁二唑五员杂环。由于催化剂钯的加入, 1,3,4-噁二唑上 C<sub>1</sub> 上没有形成 -SH, 而是直接得到 1,3,4-噁二唑-2-硫酮。

#### 2.2 红外光谱

标题化合物的红外光谱见图 1, 从图中可以看到, 3 448.2 cm<sup>-1</sup> 处宽的吸收峰为与 -C(=S)- 相连的 -NH 的特征吸收峰<sup>[6]</sup>, 1 617.2 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰为吡啶 C=N 的特征吸收峰<sup>[7]</sup>, 1 146.8 cm<sup>-1</sup> 的宽吸收峰归属于 C-O-C 的不对称伸缩振动<sup>[8]</sup>, 3 089.1, 3 033.3, 2 998.3 cm<sup>-1</sup> 为吡啶上

收稿日期: 2005-09-28, 修订日期: 2005-12-26

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK2005130)资助

作者简介: 王 瑛, 女, 1965 年生, 南京理工大学化工学院副研究员

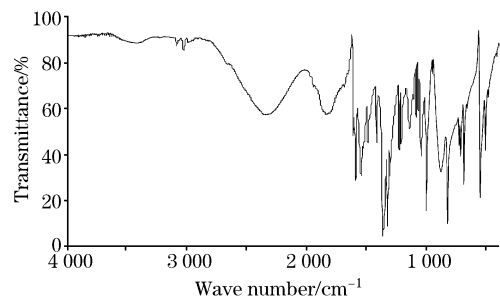


Fig. 1 The infrared spectrum of the title compound

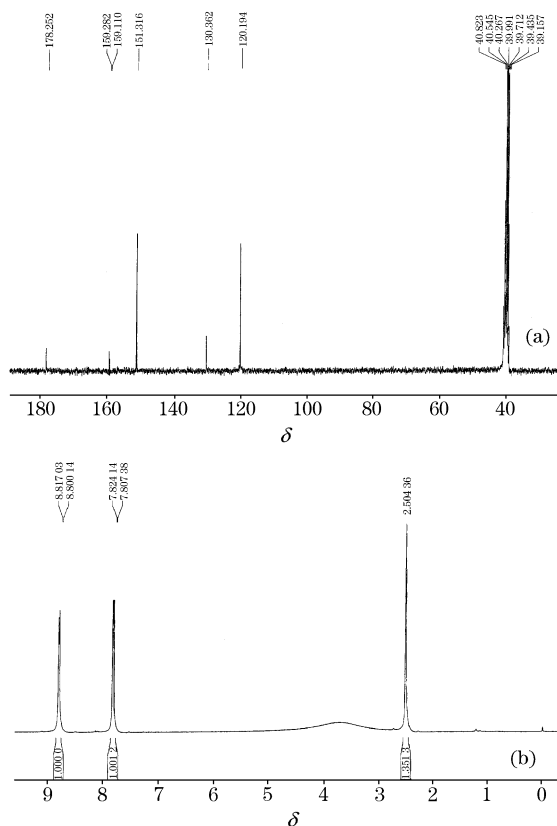


Fig. 2 Nuclear magnetic resonance spectrogram of the title compound

(a):  $^{13}\text{C}$  NMR; (b):  $^1\text{H}$  NMR

$=\text{C}-\text{H}$  的伸缩振动峰,  $1\,234.9\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{C}=\text{S}$  的伸缩振动峰。

### 2.3 核磁共振谱

标题化合物的  $^1\text{H}$  NMR 以  $\text{DMSO}-d_6$  为溶剂,  $^{13}\text{C}$  NMR 以氘代丙酮作为溶剂, 见图 2。

从  $^{13}\text{C}$  NMR 谱中可以看到, 溶剂的化学位移在  $40.823 \sim 39.157$  之间。吡啶环上  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_7$  化学位移是  $120.194$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$  化学位移是  $151.316$ ;  $\text{C}_3$  化学位移是  $130.362$ , 而异烟肼吡啶环上相同位置上的碳的化学位移是  $140.312$ ; 这是因为形成的  $1,3,4$ -噁二唑五元杂环为斥电子基, 使  $\text{C}_3$  的化学位移向低场方向移动;  $\text{C}_2$  化学位移是  $178.252$ , 而异烟肼上相同位置的碳的化学位移是  $164.024$ , 其差别是因为在形成的  $1,3,4$ -噁二唑杂环中, 存在有与  $\text{C}_2$  相连的吸电子偶氮基, 是使  $\text{C}_2$  的化学位移向高场方向移动;  $\text{C}_1$  化学位移  $159.282 \sim 159.110$  分裂成双峰。从  $^1\text{H}$  NMR 谱可以看出,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_7$  上的氢的化学位移在  $7.824 \sim 7.807$  之间,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$  上的氢的化学位移在  $8.817 \sim 8.80$  之间, 均分裂成双峰;  $\text{N}_1$  上的氢的化学位移  $3.7$ ; 溶剂的化学位移在  $2.504$ 。

### 2.4 热分析

标题化合物的 TG 和 DTA 曲线见图 3。热分析数据表明标题化合物失重分 2 个阶段: 在  $100.65 \sim 340.92\text{ }^\circ\text{C}$  之间先缓慢失重, 随后急剧失重, 失重率达  $95.458\%$ ; 对应应在差热图上有 1 个吸热分解峰; 随着温度的升高, 在  $340.92 \sim 506.10\text{ }^\circ\text{C}$  之间继续失重, 对应应在差热图上有 1 个放热分解峰, 标题化合物在  $100.65 \sim 506.10^\circ$  之间总失重率达  $99.8\%$ , 表明该化合物在  $506\text{ }^\circ\text{C}$  时完全分解。

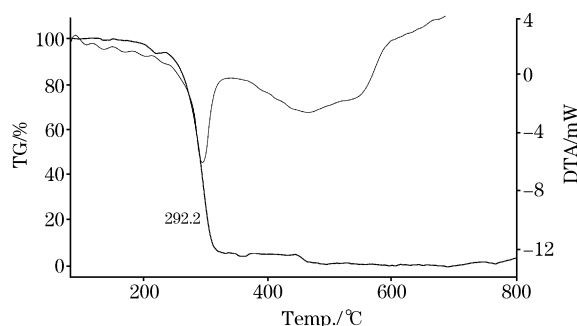


Fig. 3 TG and DTA diagram of the title compound

## 参 考 文 献

- [1] LIU Chang-ling(刘长令). Research and Development of New Pesticides(新农药研究开发文集). Beijing: Chemical Industry Publishing Company(北京: 化学工业出版社), 2002. 238.
- [2] HUI Xin-ping, HAO Lan, ZHANG Zi-yi, et al(惠新平, 郝 兰, 张自义, 等). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 2000, 21(12): 1844.
- [3] Nofal Z M, Fahmy H, Mohamed H S. Archives of Pharm. Res., 2002, 25(3): 250.
- [4] FAN Zhi-jin, LIU Bin, LIU Xiu-feng, et al(范志金, 刘 斌, 刘秀峰, 等). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 2004, 25(4): 663.
- [5] Du M, Zhao X J, Guo J H. Acta Crystallographica, Section E, 2004, 60(3): o327.
- [6] WU Jin-guang(吴瑾光). Technique and Application of Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy(近代傅里叶变换红外光谱技术及应用). Beijing: Literature Press of Science and Technology References Press(北京: 科学技术文献出版社), 1994. 630.
- [7] CHEN You-cun, LIU Guang-xiang, WANG Ming, et al(陈有存, 刘光祥, 汪 铭, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(3): 395.
- [8] Shiny P, Rani J. J. Appl. Polym. Sci., 2000, 78(10): 1769.

## Study on the Spectroscopy of 5-(4-Pyridyl)-1,3,4-Oxadiazole-2-Thiol

WANG Ying, YAN Lian-he

Chemical Engineering School, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

**Abstract** The title compound (5-(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol) was synthesized by the ring-closing reaction of isoniazide with carbon bisulfide, and the reaction course was discussed preliminarily. The mechanism of this reaction is nucleophilic addition. The compound was characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry and nuclear magnetic resonance (NMR). The thermal analytical data indicate that the compound was decomposed completely at the temperature of 506 °C.

**Keywords** Ring-closing reaction; Isoniazide; Structure characterization

(Received Sep. 28, 2005; accepted Dec. 26, 2005)