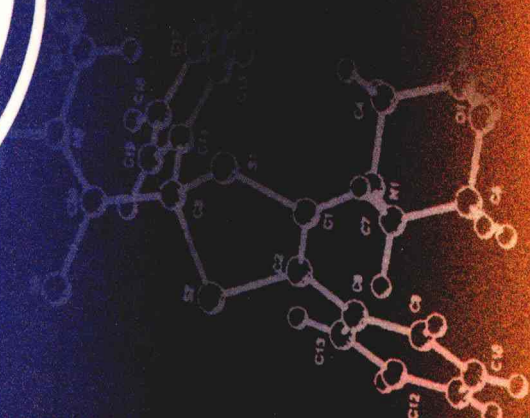


有机硫化学

苏州大学出版社

邹建平
陈克潜 编著



内 容 提 要

本书由作者结合自己多年的研究工作实践编著而成。共分 16 章,按照有机硫化物的化合价次序编排。每章在阐述各类有机硫化物结构及物理性质的基础上,着重介绍了它们的化学反应以及在有机合成中的重要应用。

本书可以作为高等院校教师和研究生研究工作的参考书、研究生课程的教学用书,以及有机化学课程的参考书。

有机硫化学

邹建平 陈克潜 编著

责任编辑 陆鼎一

苏州大学出版社出版发行

(地址:苏州市十梓街 1 号 邮编:215006)

丹阳教育印刷厂印装

(地址:丹阳市西门外 邮编:212300)

开本 850×1168 1/32 印张 13.75 字数 340 千

1998 年 12 月第 1 版 1998 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—1000 册

ISBN 7-81037-519-9/O·24(课) 定价:25.00 元

苏州大学版图书若有印装错误,本社负责调换

序 言

硫元素是地球上比较富集的元素。火山喷发出的气体中含硫，海底火山口聚集的微生物利用硫化物维持生命。生物界蛋白质有含硫的胱氨酸；青霉素、头孢霉素等含硫抗生素在医药中占有重要位置；大蒜和葱头的香气组成了调味剂。这些有机硫化物已为大家所熟悉。

有机合成利用有机硫试剂完成了一些重要反应，特别是一些重排反应往往不受人注意。本书提供了比较系统的有机硫化学的基本材料，从硫原子的结构特点，阐明了它在有机反应中的性能。由于硫的多价和多配位性，本书根据有机硫的化合价次序安排。在命名原则方面沿用习惯命名法，以便与外文命名对应；一些用外国人名命名的反应采用原文外国人姓氏，这也有利于读者寻找文献。

苏州大学陈克潜教授等从六十年代开始即从事有机硫化学的研究工作，他们结合自己的实践编写的《有机硫化学》一书，填补了我国有机硫化学参考教材的空白，该书对材料的选择，颇有独到见解。全书经陆忠娥教授审修后内容和文字更趋完善，便于自学。在当前化学教学参考书出版冷落的时际，苏州大学化学系同仁们和苏州大学出版社出版此书是值得化学界欢迎的事。

南开大学化学系

王积涛

1998年6月

前 言

在化学发展的历史长河中，有机硫化学一直焕发着新的活力，不断开拓出新的领域，并始终活跃在有机化学的前沿。除了碳、氢、氧、氮元素以外，硫元素很早就进入了有机化学领域。在二次大战前，H. Gilman 编写的《Organic Chemistry》第一卷中 R. Connor 曾撰写了其中《Organic Sulfur Compounds》一章。二次大战中，一种能治疗肺炎和其他炎症的特效药磺胺的出现，极大地推动了有机硫化学的发展。1944 年 C. M. Suter 出版了第一本有机硫化学的专著《The Organic Chemistry of Sulfur》。进入了六十年代，有机硫化学又真正作为有机化学的一个独立分支得到了迅速的发展，出现了以反应机理为主题的 C. C. Price and S. Oae 著的《Sulfur Bonding》，以及 W. Pryor 编的《Mechanisms of Organic Sulfur Reaction》，还有 N. Kharasch 编的《Organic Sulfur Compounds》等著作。随后，诞生了国际性刊物“International Journal of Sulfur Chemistry”并很快扩充为“Phosphorus and Sulfur”。英国化学会还将有机硫化学国际会议的报告编成《Organic Compounds of Sulfur, Selenium and Tellurium》一书，不过还有许多有机硫化学的论文和综述尚分散在各种有机化学杂志之中。至今有机硫化学已成为有机化学中的一个重要而活跃的分支。

硫和氧处于同族，具有同样的价电子，但处于不同周期，硫具有 d 轨道，在化学性质方面要比氧丰富得多。硫的价键可以由 -2 到 $+6$ 价，并能和多种元素结合成键，硫原子的这种结构赋予硫化物丰富多采的反应性能，并在有机合成上得到广泛的应

用。如：硫 α -亚甲基的活性、硫叶立德、缩硫醛对羰基的极性转换、手性亚砷在不对称合成中的应用、分子重排以及用 Ni 等金属脱硫和使相邻的碳成键等。这些有机反应的运用使许多难以合成的化合物得以合成，这几乎形成了合成化学的一个新领域。有机硫化物新型的成键方式，拓宽了人类对化学键的认识，如 σ -硫烷 (σ -Sulfurane) 的发现与合成，还有对 π -硫烷的认识，都丰富了硫化学的内容。1973 年发现的第一个有机导体，就是具有丰富 π 电子的有机硫化物四硫富瓦烯 (TTF) 与四氰基对醌二甲烷 (TCNQ) 形成的电荷转移复合物。1986 年又报道了由有机硫化物 TTF 与有机硫金属配体形成的有机超导体。其他还有聚噻吩有机导电高分子等。在高新技术领域中，硫化物以其特殊结构显示出优异的性能。至于有机硫化物在生命体中的生理作用如半胱氨酸形成的二硫键在蛋白质分子构型中的作用，以及硫化物作为重金属解毒药剂都是人所共知的。许多抗生素中含有硫，因此硫化学在研究蛋白质和抗生素中占有重要的地位。

过去人们有种偏见，认为含硫化合物具有恶臭，因此“敬而远之”，在国内对硫化物系统研究得不多。实际证明并不是所有的硫化物都具有恶臭，最近从葡萄汁中分离出的 1-对萜烯-8-硫醇，具有令人愉快的气味，有的硫醇具有肉香味等。由于不断的认识，硫化学这个迷人而独特的领域，在近年来出版的一些有机化学教科书中已有了一席之地，如单独列出含磷含硫化合物一章。目前国内，有机磷、有机硼、有机硅以及金属有机化合物均有专著介绍，而有机硫化学尚属空白，为此我们编写了此书，希望读者对这一重要而正在发展的领域引起兴趣和关注。

本书编写章节安排是根据有机硫化物的化合价次序来叙述的。首先介绍单质硫及其有关反应；然后是二价硫化物（硫醇、硫醚、硫羰基化合物和硫代羧酸及其衍生物）；具有锥形结构的四价硫化物（亚磺酸、亚砷及铊盐等）；六价硫化物（砷及

磺酸)；具有特殊结构的硫烷；最后安排了重要的分子重排和与超分子化学有关的几种重要的含硫杂环。

本书是苏州大学化学系有机硫化学科研小组在多年研究工作和资料积累的基础上编写而成的。曾在研究生中作为选修课程教材使用，并经数次修改。本书的第八章和第十一章由曾润生编写；第十五章由葛健峰编写；第十六章由赵蓓编写；其他各章由邹建平和陈克潜编写，然后经陆忠娥教授审稿并提出不少宝贵意见。南开大学王积涛教授欣然为本书作序。本书的出版还得到了苏州大学出版社的大力支持。在此一并表示谢意。

限于作者水平，错误或不妥之处在所难免，敬请专家、同行及读者指正。

邹建平 陈克潜

1998年9月于苏州大学化学系

目 录

第 1 章 概论

1.1 有机硫化合物中硫原子的成键方式及有机硫化物的分类	1
1.1.1 硫原子的成键方式	2
1.1.2 有机硫化合物的分类	4
1.2 有机硫化物的命名	6
1.2.1 硫醇和硫酚	7
1.2.2 硫醚和二硫化物	7
1.2.3 硫醛和硫酮	9
1.2.4 硫代羧酸及其衍生物	10
1.2.5 烷基化合物	12
1.2.6 亚砷和砷	13
1.2.7 磺酸、亚磺酸、次磺酸及其衍生物	15
1.2.8 磺酸内酯和磺内酰胺	18
参考文献	18

第 2 章 单质硫

2.1 单质硫的结构及物理性质	19
2.2 单质硫中 S-S 键断裂方式及其化学性质	22
2.3 单质硫与饱和烃的反应	23
2.4 单质硫与不饱和烃的反应	25
2.4.1 单质硫与烯烃的反应	25
2.4.2 单质硫与炔烃的反应	27
2.5 单质硫与芳烃的反应	28

2.6 单质硫与卤代烃的反应	29
2.7 单质硫与氨及胺的反应	31
2.7.1 硫与液氨的反应	31
2.7.2 硫与胺的反应	32
2.7.3 Willgerodt 反应	33
参考文献	35
第3章 硫醇	
3.1 硫醇的物理性质	38
3.2 硫醇的合成方法	39
3.2.1 醇合成硫醇	39
3.2.2 卤代烃合成硫醇	39
3.2.3 硫脲合成硫醇	40
3.2.4 Bunte 盐合成硫醇	41
3.2.5 CS ₂ 合成硫醇	41
3.2.6 硫代碳酸酯和硫代氨基甲酸酯重排合成硫酚	42
3.2.7 磺酰氯还原合成硫酚	43
3.2.8 硫氰酸酯还原合成硫醇	43
3.3 硫醇、硫酚的化学性质	44
3.3.1 与重金属反应	44
3.3.2 氧化反应	44
3.3.3 与不饱和烃加成反应	45
3.3.4 形成硫酯和硫代缩醛、缩酮	47
3.3.5 Smile 重排反应	48
3.3.6 芳香族氰基硫醇的环化与开链异构	49
3.4 二硫代缩醛和缩酮在羰基保护上的应用	49
3.4.1 羰基保护	49
3.4.2 羰基还原	51
3.4.3 活性亚甲基的保护	52

参考文献	54
第4章 硫醚和二硫醚	
4.1 硫醚的结构与物理性质	56
4.2 硫醚的合成	59
4.2.1 硫醇的烷基化制备硫醚	59
4.2.2 不饱和键加成制备硫醚	60
4.2.3 由硫酮合成环硫醚	61
4.2.4 亚砷还原合成硫醚	61
4.3 硫醚的化学反应	62
4.3.1 硫醚生成高价化合物	62
4.3.2 硫醚 α -碳上的反应	62
4.3.3 硫醚中碳硫键的断裂及脱硫反应	66
4.4 二硫代缩醛在有机合成上的应用	68
4.4.1 与卤代烷反应	69
4.4.2 与环氧化合物反应	70
4.4.3 与醛、酮反应	71
4.4.4 与酰化试剂反应	71
4.5 不饱和硫醚在有机合成上的应用	72
4.5.1 乙烯基硫醚	72
4.5.2 烯丙基硫醚	73
4.6 二硫醚	76
4.6.1 二硫醚的合成	78
4.6.2 二硫醚的化学性质	80
4.6.3 环状二硫醚	84
4.6.4 二硫醚在合成中的应用	86
参考文献	88
第5章 硫醛和硫酮	
5.1 硫酮	91

5.2 硫酮的合成	93
5.2.1 用五硫化二磷及 Lawesson 试剂硫代	93
5.2.2 用二硫代磷酸衍生物硫代	96
5.2.3 用 H_2S 硫代	97
5.2.4 烯硫醇异构化生成硫酮	98
5.2.5 光解反应	99
5.3 硫酮的化学性质	99
5.3.1 与亲核试剂的反应	100
5.3.2 与亲电试剂反应	101
5.3.3 还原反应	101
5.3.4 氧化反应	102
5.3.5 脱硫偶联反应	103
5.3.6 双烯合成反应	103
5.3.7 光化反应	104
5.3.8 离子基的生成	104
5.3.9 与金属有机化合物的反应	105
5.4 α , β -二硫酮	106
5.5 硫醛	108
5.5.1 不稳定硫醛的合成	109
5.5.2 稳定硫醛的合成	111
5.5.3 硫醛的化学性质	113
5.5.4 硫醛在有机合成中的应用	114
参考文献	116
第 6 章 硫代羧酸及其衍生物	
6.1 一硫代和二硫代羧酸	120
6.2 一硫代和二硫代羧酸酯	122
6.2.1 一硫代和二硫代羧酸酯的合成	123
6.2.2 一硫代和二硫代羧酸酯的化学性质	125

6.2.3 二硫代羧酸酯在有机合成中的应用	127
6.3 硫代酰胺	131
6.3.1 硫代酰胺的制备	132
6.3.2 硫代酰胺的化学性质	134
6.3.3 α -取代硫代酰胺在合成上的应用	136
6.4 硫代碳酸酯及其相关化合物	140
6.4.1 硫代碳酸酯及其相关化合物的制备	142
6.4.2 硫代碳酸酯及其相关化合物的化学性质	145
6.4.3 硫代碳酸酯及其相关化合物在合成中的应用	146
参考文献	150
第7章 次磺酸及其衍生物	
7.1 次磺酸的合成与性质	156
7.1.1 不稳定次磺酸的生成	156
7.1.2 稳定次磺酸的合成	158
7.1.3 次磺酸的化学性质	160
7.2 次磺酸酯	162
7.2.1 次磺酸酯的合成	162
7.2.2 次磺酸酯的化学性质	164
7.3 次磺酰胺	167
7.3.1 次磺酰胺的合成	167
7.3.2 次磺酰胺的化学性质	169
7.4 次磺酰氯	172
7.4.1 次磺酰氯的合成	172
7.4.2 次磺酰氯的化学性质	174
参考文献	178
第8章 亚砷	
8.1 亚砷的物理性质	183
8.2 亚砷的制备	183

8.2.1 硫醚氧化法	184
8.2.2 二氯亚砷、烃的亚磺酰化法	188
8.2.3 次磺酸酯的重排和高价含硫化合物的还原	189
8.2.4 手性亚砷的合成	190
8.3 亚砷的化学反应	192
8.3.1 脱氧还原反应	192
8.3.2 Pummerer 反应	194
8.3.3 亲核反应	194
8.3.4 Korblum 反应	195
8.3.5 热分解反应	196
8.3.6 α -亚磺酰基碳负离子的反应	198
8.4 手性亚砷在不对称合成中的应用	203
8.4.1 α -活性亚甲基反应	203
8.4.2 α , β -不饱和亚砷的反应	205
8.4.3 β -羰基亚砷的还原	207
8.4.4 手性亚磺酰基对远离基团的影响	208
8.4.5 手性亚砷在合成天然产物中的应用	209
参考文献	211
第 9 章 铊盐和硫叶立德	
9.1 铊盐	217
9.1.1 铊盐的制备	217
9.1.2 铊盐的化学反应	223
9.2 硫叶立德	225
9.2.1 硫叶立德的结构及性质	226
9.2.2 硫叶立德的制备	227
9.2.3 硫叶立德的反应	229
参考文献	235
第 10 章 亚磺酸及其衍生物	

10.1 亚磺酸	239
10.1.1 亚磺酸的合成	239
10.1.2 亚磺酸的化学性质	242
10.2 亚磺酸酯	250
10.2.1 亚磺酸酯的合成	251
10.2.2 亚磺酸酯的化学性质	252
10.3 硫代亚磺酸酯	255
10.3.1 硫代亚磺酸酯的合成	255
10.3.2 硫代亚磺酸酯的化学性质	256
10.4 亚磺酰氯	258
10.4.1 亚磺酰氯的合成	258
10.4.2 亚磺酰氯的化学性质	258
10.5 亚磺酰胺	259
10.5.1 亚磺酰胺的合成	259
10.5.2 亚磺酰胺的化学性质	259
参考文献	260
第 11 章 砒	
11.1 砒的物理性质	267
11.2 砒的制备	268
11.2.1 硫醚或亚砒的氧化	268
11.2.2 芳香族化合物的磺酰化	268
11.2.3 亚磺酸的烷基化	270
11.2.4 磺酰氯与烯烃或炔烃的自由基加成反应	271
11.2.5 二氧化硫硫与 1,3-二烯烃的环加成反应	272
11.2.6 烯砒(Sulfene)制备砒	273
11.2.7 磺酸衍生物与有机金属试剂的反应	274
11.3 砒的化学反应	275
11.3.1 还原反应	275

11.3.2	磺酰基 α -碳负离子的反应	278
11.3.3	α , β -不饱和磺的亲核加成反应	284
11.3.4	Ramberg-Bäcklund 反应	287
11.3.5	亚磺酸的离去反应	290
11.3.6	磺的热解	291
	参考文献	293
第 12 章 硫亚胺和亚磺亚胺		
12.1	硫亚胺	299
12.1.1	硫亚胺的制备	300
12.1.2	N-取代硫亚胺的化学性质	305
12.1.3	N-无取代硫亚胺的化学性质	315
12.2	亚磺亚胺	316
12.2.1	亚磺亚胺的制备	317
12.2.2	亚磺亚胺的化学性质	318
	参考文献	320
第 13 章 磺酸及其衍生物		
13.1	磺酸	324
13.1.1	磺酸的合成	324
13.1.2	磺酸的化学反应	327
13.2	磺酸酯	328
13.2.1	磺酸酯的合成	329
13.2.2	磺酸酯的化学反应	330
13.3	磺酰胺	334
13.3.1	磺酰胺的合成	334
13.3.2	磺酰胺的化学反应	335
13.4	磺酰卤	340
13.4.1	磺酰卤的合成	340
13.4.2	磺酰卤的化学反应	342

参考文献	344
第 14 章 硫烷	
14.1 σ -硫烷	348
14.1.1 σ -硫烷的结构	348
14.1.2 σ -硫烷的合成	350
14.1.3 σ -硫烷的化学性质	352
14.1.4 σ -硫烷作为反应中间体的研究	357
14.1.5 σ -硫烷在合成中的应用	358
14.2 π -硫烷	360
14.2.1 π -硫烷的结构	360
14.2.2 π -硫烷的合成	362
14.2.3 π -硫烷作为反应中间体的研究	363
参考文献	365
第 15 章 分子重排	
15.1 Smile 重排	368
15.2 Stevens 重排	369
15.3 Sommelet-Hauser 重排 (Moffatt-Pfitzner 重排)	371
15.4 σ 重排反应	376
15.4.1 [1,3] σ 重排	376
15.4.2 [2,3] σ 重排	377
15.4.3 [3,3] σ 重排	383
15.5 Pummerer 重排	386
15.5.1 Pummerer 重排及其机理	386
15.5.2 Pummerer 重排在有机合成中的应用	389
参考文献	396
第 16 章 几种重要的含硫杂环	
16.1 四硫富瓦烯 (TTF)	402
16.1.1 TTF 及其衍生物的合成	402

16.1.2	TTF 及其衍生物的反应	405
16.1.3	TTF 及其衍生物的特性	408
16.2	DMIT	409
16.2.1	DMIT 的合成	409
16.2.2	DMIT 的化学性质	412
16.2.3	DMIT 的应用	415
16.3	含硫冠醚	415
	参考文献	420

第1章 概论

硫可以游离态存在于自然界，它广泛存在于火山熔岩中。单质硫的使用可以追溯到远古时代，在宗教仪式上作为避邪物，炼丹和药物。在中世纪，硫被作为火药的成分之一因而得到广泛的应用。

对于无机硫化合物已进行了详尽的研究，已有很多专著问世。而对有机硫化合物进行较系统的研究只有近几十年的时间。第二次世界大战期间发现了磺胺药和青霉素，为有机硫化合物的研究开创了一个新局面。除了这两个药物外，还有很多的含硫药物如头孢霉素、维生素 B₁ 等被广泛地使用，这些化合物在解除人类病痛、挽救生命中起着重要的作用。此外，含巯基的半胱氨酸在决定蛋白质构型中起着重要的作用，通过氧化还原反应可使蛋白质分子具有一定的空间形状。蛋白质分子空间构型，特别是酶的空间构型直接影响它的功能，可见硫是维持生命不可缺少的元素。但直到本世纪五十年代有机硫化学才真正成为有机化学的一个重要分支。它提供了许多新的合成方法，并在染料、农药、医药、有机导电材料及各种高新技术产业中显示了它越来越广泛的应用前景，吸引了世界众多的科学家在该领域进行不懈的研究。

1.1 有机硫化合物中硫原子的成键方式 及有机硫化物的分类