第42卷 第2期
1984年2月

化 学 学 报
ACTA CHIMICA SINICA

Vol. 42, No. 2
Feb., 1984

# 含磷杂环化合物的研究

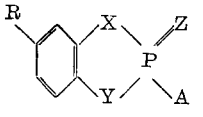
## I. 2-硫逐-2-取代胺基(或烷硫基)-1,3,2-苯并二氧磷杂环戊烷化合物的合成

杨石先 李玉桂* 刘晓皋** 刘廷仰
(南开大学元素有机化学研究所,天津)

用2-氯-2-硫逐-1,3,2-苯并二氧磷杂环戊烷(**3** a)和2-氯-2-硫逐-5-甲基-1,3,2-苯并二氧磷杂环戊烷(**3** b)两种中间体与胺、硫醇缩合制备了**2**的一系列有机磷化合物22个. 其中20个是未知的新化合物,研究了它们的红外光谱、Raman光谱、核磁共振谱和质谱. 经初步测试表明某些化合物对蚜螨有杀虫活性.

## 前 言

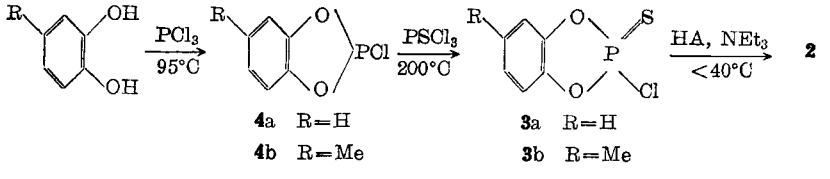
苯并磷杂五环化合物**1**的研究开始于六十年代, 由于这类化合物有的可以作为工业上的抗氧剂、抗磨损剂和润滑油添加剂[1],有的具有杀虫[2]、杀菌[3]和抗癌[4]活性而逐渐受到了人们的注意. 最近报道了2-($N$, $N$-二甲基)胺基-2-硫逐-1, 3, 2-苯并氧硫磷杂环戊烷(**1**)的杀虫活性引起了我们的兴趣[5].



R=Me, H; Z=O, S;
X, Y=O, S, NH;
A=$OR^1$, $SR^1$, $NR^1R^2$

**1** R=H; X=O; Y, Z=S; A=$NMe_2$
**2** R=Me, H; X, Y=0; Z=S; A=$SR^1$, $NR^1R^2$

为了研究有机磷化学,寻找新的有机磷农药,我们按下式合成了一系列通式为**2**的化合物22个,它们的物理常数及元素分析等列于表1, 其中20个尚未见文献报道,**2**-8[6]和



**4**a R=H
**4**b R=Me
**3**a R=H
**3**b R=Me

**2**-16[7]两个化合物虽已有报道,但没有介绍详细的合成方法和物理常数. **3**是比较强的磷酰化试剂,很容易和胺或硫醇缩合生成P—N键或P—S键化合物.

1982年11月3日收到.
* 通讯联系人.
** 南开大学元素有机化学研究所有机合成专业研究生.

我们通过元素分析、红外光谱、Raman 光谱、核磁共振谱和质谱对化合物的结构进行了分析和研究. 经初步测试表明，某些化合物对蜚蠊有杀虫活性，其他生物活性正待测定.

## 实　　验

IR 用 DS-301 红外分光光度计测定，液体化合物用液膜法，固体化合物用溴化钾压片法; Raman 用 WFL-1 型仪测定; $^1$H NMR 用 JNM-4H-100 和 FX-90Q 型仪测定，以四甲基硅为内标，重氢氯仿为溶剂; Ms 用 MAT-445 四级仪和 MAT-711 型仪测定.

2-氯-1, 3, 2-苯并二氧磷杂环戊烷(**4**a)[9]，得率 88%; 2-氯-2-硫逐-1, 3, 2-苯并二氧磷杂环戊烷 (**3**a)[10]. 为无色结晶，m. p. 49～50°C, 得率 90%; 2-氯-5-甲基-1, 3, 2-苯并二氧磷杂环戊烷(**4**b)的制备[8]: 96°C加热 1.5 h, 得无色液体, 得率 82%; 2-氯-2-硫逐-5-甲基-1, 3, 2-苯并二氧磷杂环戊烷 (**3**b)[11]为无色液体, $n_D^{25}$ 1.5670, 得率 91.5%.

**2-硫逐-2-取代胺基(或烷硫基)，5-甲基(或无取代)，1, 3, 2-苯并二氧磷杂环戊烷(2)系列化合物的合成**

*2-硫逐-2-庚胺-1, 3, 2-苯并二氧磷杂环戊烷(**2**-9)的合成*[1]　将 0.024 mol **3**a 溶于 20 mL 苯，在 30°C 以下滴加到 0.024 mol 正庚胺，0.024 mol 三乙胺和 45 mL 无水乙醚中，然后在 25～35°C 搅拌 4 h，滤去生成的三乙胺盐酸盐. 100～120°C/0.5 mm 蒸去低沸点物，得 5 g 粗产品，得率 73.1%. 再减压蒸馏得 3.3 g, b. p. 170°C/0.2 mm, $n_D^{25}$ 1.5319, 得率 48.3%.

*2-硫逐-2-(N, N-二甲胺基)-5-甲基-1, 3, 2-苯并二氧磷杂环戊烷(**2**-19)的合成*　将 25 mL 含有 33% 二甲胺的水溶液滴入 10 g 氢氧化钠固体中，放出的二甲胺气体通入 5 g (0.023 mol) **3**b, 15 mL 苯和 45 mL 无水乙醚，温度控制在 30°C 以下. 当溶液的 pH 在 8～9 时即停止通气. 20～30°C 搅拌 4 h, 滤去二甲胺盐酸盐，100～120°C/0.3 mm 下抽去低沸点溶剂，即得到 4.4 g 粗品，得率 83.5%. 用油泵减压蒸馏得 2.8 g, b. p. 132°C/0.8 mm, 得率 36.1%(见表 1).

## 讨　　论

一、分析 16 个化合物的 $^1$H NMR 没有发现异常峰. 对其中 3 张谱图做了积分曲线，每组峰中氢的比数均是正确的. 例如: **2**-16 苯环上的氢在 δ 7.1 ppm 附近 (4H)、氮的 α 碳上的氢 δ 在 3.3 ppm 附近 (1H). 由于 β 碳上的氢以及磷的偶合，分裂成多重峰. 氮上的氢也在 δ 3.3 ppm 附近(1 H). 氮的 β 碳上的氢在 δ 1.19(6 H)为双重峰.

**2**-7 的 $^1$H NMR图谱和 **2**-16 的基本上相同，只是苯环上多了一个甲基 δ 2.31(3H). 其余 14 个化合物的化学位移见表 2.

二、对 15 个化合物的质谱进行了分析(见表 2). 除了 **2**-2 外均有 $M^+$ 峰. **2**-2 是

**表 1** 化合物 **2**-1～**2**-22 的物理常数

(Physical data of compounds **2**-1～**2**-22)

| 化合物 (Compound) | R | A | b. p. (°C/mm) | m. p. (°C) | 产率(%) (Yield) | 元素分析 (Elemental analyses)% P 计算值 (Calcd.) | P 实测值 (Found) | N 计算值 (Calcd.) | N 实测值 (Found) | $n_0$ | 重结晶溶剂 (Recrystallization solvent) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **2**-1 | H | $SC_4H_9$-$n$ | 144/0.2 | | 30.4<br>73.7[a] | 11.91 | 11.92<br>11.95 | 46.14[b] | 45.75<br>45.52 | $n^{25}$ 1.5780 | |
| | | | | | | | | 5.03[c] | 5.29<br>5.03 | | |
| **2**-2 | H | $SC_{12}H_{25}$-$n$ | 85/0.5[d] | | 42.9 | 8.32 | 7.62<br>7.63 | 58.04[b] | 57.56<br>57.59 | $n^{25}$ 1.5190 | |
| | | | | | | | | 7.85[c] | 7.83<br>8.10 | | |
| **2**-3 | H | $NHCH_2CH{=}CH_2$ | 156/2 | | 44 | 13.63 | 13.42<br>13.49 | 6.16 | 6.05<br>6.08 | $n^{25}$ 1.5734 | |
| **2**-4 | H | $NEt_2$ | 126/0.7 | | 65.6 | 12.73 | 12.69<br>12.95 | 5.76 | 5.50<br>5.61 | $n^{25}$ 1.5489 | |
| **2**-5 | H | $NH(CH_2)_2CH(CH_3)_2$ | 154～6/0.2 | | 40.5 | 12.04 | 12.11<br>12.12 | 5.44 | 5.07<br>5.25 | $n^{25}$ 1.5430 | |
| **2**-6 | H | $N(C_4H_9$-$n)_2$ | 144～5/0.2 | | 72.2 | 10.35 | 10.18<br>10.38 | 4.68 | 4.72<br>4.79 | $n^{24.3}$1.5300 | |
| **2**-7 | Me | $NEt_2$ | 135/0.2 | 48～49[e] | 51.1 | 12.04 | 12.06<br>12.19 | 5.44 | 5.14<br>5.26 | | |
| **2**-8 | H | $NHC_4H_9$-$n$ | 150/0.8 | | 56.6[a] | 12.73 | 11.95<br>12.26 | 5.76 | 5.95<br>5.98 | $n^{25}$ 1.5521 | |

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **2**-9 | H | $NHC_7H_{15}$-$n$ | 176/0.2 | | 48.3 | 10.86 | 10.51<br>10.64 | 4.91 | 4.81<br>4.84 | $n^{25}$ 1.5319 | |
| **2**-10 | H | $N(C_4H_9$-$i)_2$ | | 66～68 | 63.0 | 10.35 | 10.32<br>10.52 | 4.68 | 4.76<br>5.00 | | 己烷 |
| **2**-11 | H | $N(C_3H_7$-$i)_2$ | | 121～122 | 57.1 | 11.42 | 11.62<br>11.72 | 5.16 | 4.76<br>4.86 | | 己烷一苯 |
| **2**-12 | H | $NHCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ | 144～5/0.3 | | 68.1 | 12.04 | 11.98<br>12.19 | 5.44 | 5.68<br>5.82 | $n^{20.3}$1.5469 | |
| **2**-13 | Me | $NHC_4H_9$-$n$ | 144～6/0.1 | | 45.6 | 12.04 | 11.79<br>12.00 | 5.44 | 5.27<br>5.40 | $n^{30}$ 1.5422 | |
| **2**-14 | H | NHMe | | 58～61 | 54.2[a] | 15.40 | 15.28<br>15.45 | 6.96 | 6.77<br>6.94 | | 己烷一苯 |
| **2**-15 | H | NHEt | | 52～54 | 93[a] | 14.39 | 14.28<br>14.49 | 6.51 | 6.59<br>6.73 | | 己烷一苯 |
| **2**-16 | H | $NHC_3H_7$-$i$ | | 91～93 | 58.2 | 13.51 | 13.50<br>13.82 | 6.11 | 5.67<br>5.70 | | 己烷一苯 |
| **2**-17 | Me | $NHC_3H_7$-$i$ | | 99～101 | 42.9 | 12.73 | 13.05<br>13.20 | 5.76 | 5.3<br>5.4 | | 己烷一苯 |
| **2**-18 | H | $NMe_2$ | | 59～62 | 54.6 | 14.39 | 14.72<br>14.69 | 6.51 | 6.45<br>6.53 | | 己烷一苯 |
| **2**-19 | Me | $NMe_2$ | 132/0.8 | 46～48[d] | 83.5[a]<br>36.1 | 13.51 | 13.75<br>13.87 | 6.11 | 6.39<br>6.41 | | |
| **2**-20 | Me | $NHC_3H_7$-$n$ | 152～5/0.5 | 40～42[d] | 80.5[a] | 12.73 | 12.60<br>12.75 | 5.76 | 6.00<br>6.25 | | |
| **2**-21 | Me | NHMe | 153/0.1 | | 55.1 | 14.39 | 14.49<br>14.46 | 6.51 | 5.90<br>6.00 | $n^{25}$ 1.5720 | |
| **2**-22 | Me | NHEt | 151/0.2 | 58～61[d] | 80.8[a] | 13.51 | 13.30<br>13.58 | 6.11 | 5.93<br>5.75 | | |

a—粗产率．　b—碳的百分含量．　c—氢的百分含量．　d—抽低沸点物的温度和压力．　e—产品蒸出后固化．

**表 2　2 的 MS, $^1$H NMR, IR 和 Raman 谱图的主要峰***

(The main peak of MS, $^1$H NMR, IR and Raman spectra of **2**)

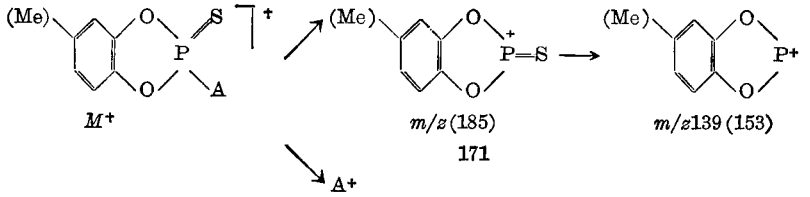
| 化合物 (Compound) | *M*r | MS (*m/z*) | | | $^1$H NMR δ 值 (ppm) | | | | | IR ($cm^{-1}$) | | | | Raman P=S ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $M^{+\cdot}$ | 基峰 | 主要碎片离子峰 (丰度) | 苯并芳环质子 | S ‖ >P—N—H \| | N或S的α碳上的质子 | 苯环上甲基的质子 | 烷基上其余的质子 | NH | (P)-O-C芳 | $C_6H_6$ | P-O-(C)芳 | |
| **2**-1 | 260.31 | 260 (19) | 204 | 171(50) 139(90) | 6.94 (s, 4H) | — | 2.68～3.02 (m, 2H) | — | 1～1.8 (m, 4H) 0.82 (t, 3H) | — | 1225 (s) | 1480 (s) | 865 (s) | |
| **2**-2 | 372.52 | — | 41 | 204(65) 171(19) 139(31) | 7.04 (s, 4H) | — | 2.40～3.02 (m, 2H) | — | 1.25 (s, 20H) 0.87 (t, 3H) | — | 1230 (s) | 1480 (s) | 870 (s) | |
| **2**-3 | 227.22 | | | | | | | | | 3460～3360 (m) | 1225 (s) | 1480 (s) | 860 (s) | |
| **2**-4 | 243.26 | 243 (12) | 139 | 210(27) 171(20) 72(71) | 6.90 (s, 4H) | | 2.95～3.3 (m, 4H) | | 1.07 (m, 6H) | — | 1233 (s) | 1480 (s) | 860 (s) | 675 |
| **2**-5 | 257.29 | | | | | | | | | 3320 | 1225 (s) | 1475 (s) | 860 (s) | |
| **2**-6 | 299.37 | | | | 6.92 (m, 4H) | — | 2.93～3.2 (m, 4H) | — | 1～1.64 (m, 8H) 0.83 (t, 6H) | — | 1233 (s) | 1480 (s) | 865 (s) | 694 |
| **2**-7 | 257.29 | 257 (6) | 72 | 224(5) 185(13) 153(65) | 6.7～7.25 (m, 3H) | — | 3.05～3.43 (m, 4H) | 2.31 (s, 3H) | 1.18 (t, 6H) | — | 1240 (s) | 1495 (s) | 860 (s) | |
| **2**-8 | 243.26 | 243 (16) | 72 | 210(14) 171(28) 139(81) | 6.95 (s, 4H) | 3.9～4.3 (w, 1H) | 2.7～3.05 (m, 2H) | — | 1.42 (m, 4H) 0.85 (t, 3H) | 3320 (m) | 1230 (s) | 1480 (s) | 860 (s) | 720 |
| **2**-9 | 285.34 | 285 (6.5) | 114 | 252(12) 171(21) 139(83) | 6.95 (s, 4H) | 4～4.45 (w, 1H) | 2.65～3.05 (m, 2H) | — | 1.22 (m, 10H) 0.84 (m, 3H) | 3340 (m) | 1235 (s) | 1485 (s) | 865 (s) | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **2**-10 | 299.37 | 299<br>(2.5) | 57 | 171(68)<br>139(73)<br>128(19) | 7.11～7.24<br>(d, 4H) | — | 2.90～3.14<br>(m, 4H) | — | 1.85～2.16<br>(m, 2H)<br>0.90<br>(d, 6H) | — | 1230<br>(s) | 1480<br>(s) | 855<br>(s) | |
| **2**-11 | 271.31 | 271<br>(22) | 139 | 238(43)<br>171(60)<br>100(64) | 7.10<br>(d, 4H) | — | 3.61～4.01<br>(m, 2H) | — | 1.31<br>(d, 12H) | — | 1235<br>(s) | 1480<br>(s) | 850<br>(s) | |
| **2**-12 | 257.29 | 257<br>(47) | 139 | 224(50)<br>171(99)<br>86(95) | 6.95<br>(s, 4H) | 3.9～4.35<br>(w, 1H) | 2.55～2.9<br>(m, 2H) | — | 1～1.65<br>(m, 3H, CH, $CH_2$)<br>0.74～0.95<br>(m, 6H, $CH_3$×2) | 3340 | 1230<br>(s) | 1480<br>(s) | 860<br>(s) | |
| **2**-13 | 257.29 | | | | | | | | | 3400<br>(m) | 1245<br>(s) | 1495<br>(s) | 860<br>(s) | |
| **2**-14 | 201.18 | | | | 7.04<br>(s, 4H) | 3.3～4.2<br>(w, 1H) | 2.62<br>(m, 3H) | — | — | 3360<br>(m) | 1230<br>(s) | 1480<br>(s) | 850<br>(s) | 710 |
| **2**-15 | 215.21 | | | | 7.04<br>(s, 4H) | 3.4～4.3<br>(w, 1H) | 2.96<br>(m, 2H) | — | 1.16<br>(t, 3H) | 3330<br>(m) | 1230<br>(s) | 1485<br>(s) | 865<br>(s) | 710 |
| **2**-16 | 229.23 | 229<br>(8) | 58 | 196(18)<br>171(18)<br>139(68) | 7.09～7.4<br>(d, 4H) | 3.15～3.43<br>(m, 1H) | 3.15～3.43<br>(m, 1H) | — | 1.19<br>(d, 6H) | 3380<br>(s) | 1230<br>(s) | 1485<br>(s) | 860<br>(s) | |
| **2**-17 | 243.26 | 243<br>(17) | 153 | 210(14)<br>185(25)<br>58(63) | 6.81～7.06<br>(m, 3H) | 3.26～3.40<br>(m, 1H) | 3.26～3.40<br>(m, 1H) | 2.31<br>(s, 3H) | 1.19<br>(d, 6H) | 3360<br>(s) | 1245<br>(s) | 1495<br>(s) | 865<br>(s) | |
| **2**-18 | 215.21 | 215<br>(9.2) | 44 | 171(3)<br>139(59) | 7.10<br>(d, 4H) | — | 2.85<br>(d, 6H) | — | — | — | 1230<br>(s) | 1480<br>(s) | 860<br>(s) | 684 |
| **2**-19 | 229.23 | 229<br>(29) | 153 | 185(10)<br>44(71) | 6.89～6.98<br>(m, 3H) | — | 2.84<br>(d, 6H) | 2.29<br>(s, 3H) | — | — | 1245<br>(s) | 1500<br>(s) | 860<br>(s) | |
| **2**-20 | 243.26 | 243<br>(55) | 153 | 185(43)<br>58(48) | | | | | | 3400～3280<br>(m) | 1245<br>(s) | 1490<br>(s) | 865<br>(s) | |
| **2**-21 | 215.21 | | | | | | | | | 3400～3260<br>(w) | 1245<br>(s) | 1490<br>(s) | 880<br>(s) | |
| **2**-22 | 229.23 | 229<br>(38) | 153 | 185(13) | | | | | | 3400 | 1245<br>(s) | 1495<br>(s) | 865<br>(s) | |

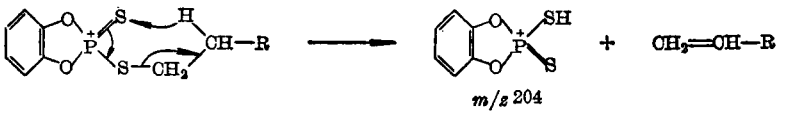
* 表中空格表示未进行该项测定，空格中划线表示该化合物无此数据.

由于 S 上的烷烃碳链太长，容易断裂，故不容易出现 $M^+$ 峰.

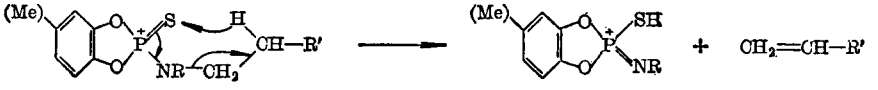
所有的化合物有如下裂分过程：




通过分析对比，我们发现 2-硫逐-2-烷硫基-1, 3, 2-苯并二氧磷杂环戊烷 (**2**-1 和 **2**-2) 容易发生麦氏 McLafferty 重排，生成 ($m/z$) 204 的碎片离子. 其裂分过程如下：




在化合物 **2**-1 的质谱中，($m/z$)204 的峰非常强，是基峰. **2**-2 的 ($m/z$)204 峰的相对强度为 65%，也是比较强的. 但是 **2**-4～22 (2-硫逐-2-取代胺基(5-甲基)-1, 3, 2-苯并二氧磷杂环戊烷) (**2**-4～**2**-22) 在裂分时却不易发生麦氏重排：




如 14 个 P—N 键的化合物中，仅 **2**-12 经麦氏重排后的碎片离子峰比较强，($m/z$)187 的相对强度为 27%. **2**-8, **2**-9, **2**-11, **2**-16 和 **2**-17 的麦氏重排后裂分的碎片离子峰几乎看不见，而 **2**-10, **2**-4 和 **2**-7 则没有麦氏重排后产生的碎片离子峰. **2**-18 和 **2**-19 则不发生麦氏重排，这是由于它们不能形成重排时所必需的六元环.

通过 MS 谱图分析，证明 2-硫逐-5-甲基-1, 3, 2-苯并二氧磷杂环戊烷的结构确实存在. 有趣的是，许多这类化合物在质谱上有氧硫换位的互变异构现象. 例如，**2**-12 有 ($m/z$) 108 和 124 的碎片峰，**2**-20 有 ($m/z$)122 和 138 的碎片峰，我们认为这是邻苯二酚 ($m/z$) 108 单硫代邻苯酚 ($m/z$)124 及对应的 4-甲基衍生物 ($m/z$)122 和 138 的碎片离子，而在常态下，则没有发现这种异构现象.

三、除伯胺取代基外所有产物的 IR，3000 $cm^{-1}$ 以上均无原料邻苯二酚中 $O_{芳}H$ 的特征吸收，1230 $cm^{-1}$ 附近有很强的 (P)-O-$C_{芳}$ 及 860 $cm^{-1}$ 附近有很强的 P-O-$(C)_{芳}$ 的特征吸收，700～900 $cm^{-1}$ 除表明有芳环的吸收外，还有 P=S 的特征吸收，但具体波数不易确定. 通过 Raman 光谱，我们发现 700 $cm^{-1}$ 附近出现很强的 P=S 散射峰，从而确定了 P=S 的波数在 700 $cm^{-1}$ 左右 [12,13]. 从表 2 所列化合物的 IR 数据可总结出 **2** 的衍生物的特征吸收峰在 1480～1500, 1230～1245, 700～900 $cm^{-1}$ 范围. 若衍生物氮上含氢时，则在 3400 $cm^{-1}$ 左右有特征吸收.

四、**3** 和胺或硫醇反应，脱去一分子氯化氢生成 **2**，反应温度对得率影响不大. 在室温 25°C 或在 82°C 进行反应的粗得率都在 70% 以上. 如用石油醚做溶剂得率降低，这可能是由于中间体 **3** 和生成物 **2** 在石油醚中的溶解度比较低的缘故.

五、化合物 **2** 对于热解、水解和光解是比较稳定的．液体产品的减压蒸馏温度多在 180°C 左右，仅有少量分解．但苯环上如有甲基，热稳定性降低．如 **2**a[R=Me; A=$N(C_4H_9\text{-}n)_2$], **2**b[R=Me; A=$N(C_4H_9\text{-}i)_2$]和 **2**c[R=Me; A=$N(C_3H_7\text{-}i)_2$]等化合物减压蒸馏时加热到 150°C 左右分解，由无色透明液体变成黄色固体，未得到纯品．室温下产物在水中是稳定的．有些粗产品如 **2**-1 和 **2**-4 等可用水洗涤，然后用无水硫酸镁干燥，再减压蒸馏得纯品．这类产物在光照下也未发现变化，**2**-8 放置了 7 个月后的 IR 谱图仍然相同．

本文承中国军事医学科学院曹金鸿教授、郭杭州同志测定样品质谱，特此表示感谢．

## 参 考 文 献

[1] L. G. Dulog, A. R. D. Sylvain, Ger, Offen. 2, 332, 459, 1957.
[2] Chugai Pharmaceutical Co., Ltd. Japan, 26, 819, 1965.
[3] M. S. R. Naidu, R. C. Devendrenath, *Indian J. Chem.* **12**, 349 (1974).
[4] H. Zimmer, A. D. Sill, *Naturwissenschaften* **49**, 256 (1962).
[5] J. L. Dever, N. W. Dashs, U. S. 3,773,711, 1973.
[6] A. El-Borgi, B. G. Baccar, F. Mathis, R. Mathis, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **284**, 983 (1977).
[7] N. Ayed, A. EL Gorgi, B. G. Baccar, F. Mathis, R. Mathis, *ibid.* **285**, 221 (1977).
[8] 陈茹玉，刘廷仰，李玉桂，王坚，刘晓皋，农药 No. 3, 5 (1983).
[9] A. Vogel, *"Vogel's Textbooks of Practical Organic Chemistry"*, 4th edn, p. 406. London, Longman, 1978.
[10] В. П. Калашников, Н. И. Землянский, Ж. общ. химии **39**, 602 (1969).
[11] I. L. Anschutz, F. Wenger, *Justus Liebigs, Ann.* **482**, 25 (1930).
[12] 陈文驹，化学学报 **31**, 29 (1965).
[13] 陈文驹，荆煦英，戴桂玲，朱昌寿，南开大学学报 No. 2, 73 (1979).

# RESEARCH ON ORGANOPHOSPHOURS HETEROCYCLIC COMPOUNDS

## I. SYNTHESIS OF 2-AMINO (OR ALKYLTHIO)-2-THIO-1, 3, 2-BENZODIOXAPHOSPHOLES

YANG SHI-XIAN　LI YU-GUI*　LIU XIAO-GAO　LIU TING-YANG
*(Institute of Elemento-organic Chemistry, Nankai University, Tianjin)*

ABSTRACT

Twenty-two cyclic organophosphorus compounds of which twenty are new compounds were prepared by reaction of 2-chloro-. 2-thio-. 1, 3, 2-benzodioxaphosphole (**3**a, R=H) or 2-chloro-2-thio-5-methyl-1, 3, 2-benzodioxaphosphole (**3**b, R=Me) with amines or mercaptans. Their general formula is expressed as **2** (shown in the Chinese Text).

Their IR, Raman spectra, $^1$H NMR and MS were given and through a primary test, some of which were found to possess insecticidal activity against cockroach.