

Синтез солей та ефірів сульфоланіл-3-дитіокарбамінових кислот

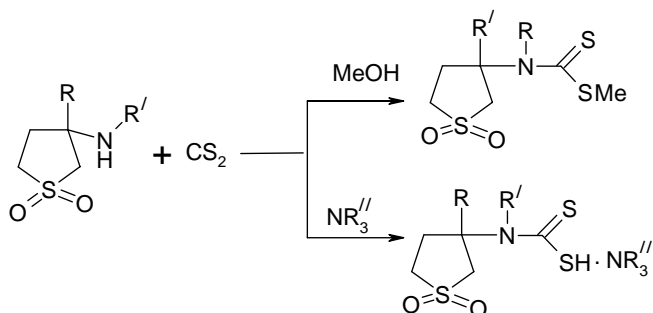
П.І. Пархоменко, О.А. Мусієнко, С.М. Курильчик, Л.М. Кріль, В.І. Пархоменко

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

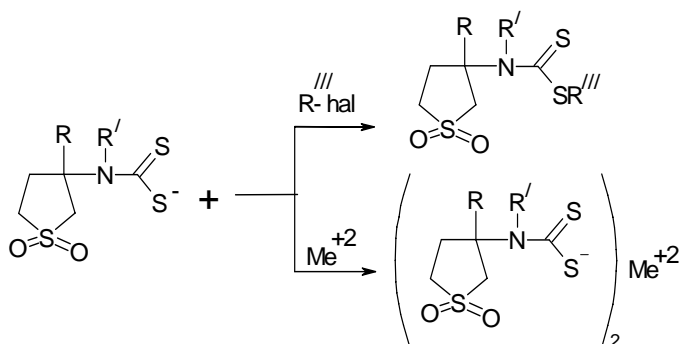
Узагальнено результати синтезу солей та ефірів сульфоланіл-3-дитіокарбамінових кислот. Досліджено взаємодію 3-амінотіолан-1,1-діоксиду, 3-аміно-3-метилтіолан-1,1-діоксиду, N-метил-N-(діоксотіоланіл-3)аміну та N-метил-N-(3-метил-1,1-діоксотіоланіл-3)аміну із сірковуглецем у присутності гідроксидів лужних металів або амінів. Наведено реакції деяких одержаних солей 1,1-діоксотіоланіл-3-дитіокарбамінових кислот з галогеналкілами (арилами) та розчинними у воді солями двовалентних металів.

Дитіокарбамати широко застосовуються у практиці тонкого та основного органічного синтезу [1–12]. Так, солі N-сульфоланіл-3-N-алкілдитіокарбамінової кислоти є ефективними фунгіцидами [3], прискорювачами вулканізації [4–6], мономерами [7], вихідними речовинами при синтезі гетероциклічних сполук [8–12] та гербіцидами [13].

З метою одержання солей та ефірів сульфоланіл-3-дитіокарбамінових кислот нами досліджено взаємодію сульфоланіламінів із сірковуглецем у присутності гідроксидів лужних металів або амінів:



а також реакції деяких розчинних у воді солей сульфоланіл-3-дитіокарбамінових кислот з галогеналкілами (арилами) та солями двовалентних металів:



Сполуки 1–44 синтезували за видозміненими методиками [4]. Солі та ефіри сульфоланіл-3-дитіокарбамінових кислот являють собою білі кристалічні речовини з характерним запахом. Деякі властивості синтезованих сполук наведено у табл. 1 і 2.

Будову речовин підтверджено даними елементного аналізу, ІЧ- та ЯМР-спектроскопії. В ІЧ-спектрах присутні характеристичні смуги поглинання валентних коливань SO₂-групи при 1310–1120 см⁻¹, тіоуреїдної групи N-C(S)-SІ при 1525–1490 см⁻¹ та NH-групи при 3250–3120 см⁻¹.

Нижче наведено дані ЯМР-спектроскопії деяких сполук:

калієва сіль сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (1) – 8,35 уширений синглет 1H (NH); 5,1 мультиплет 1H (CH сульфоланове); 2,1–3,6 складний мультиплет 6H (сульфоланове кільце);

калієва сіль N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (24) – 6,9 мультиплет (CH сульфоланове); 3,3 синглет 3H (CH₃); 2,1–3,4 6H (сульфоланове кільце);

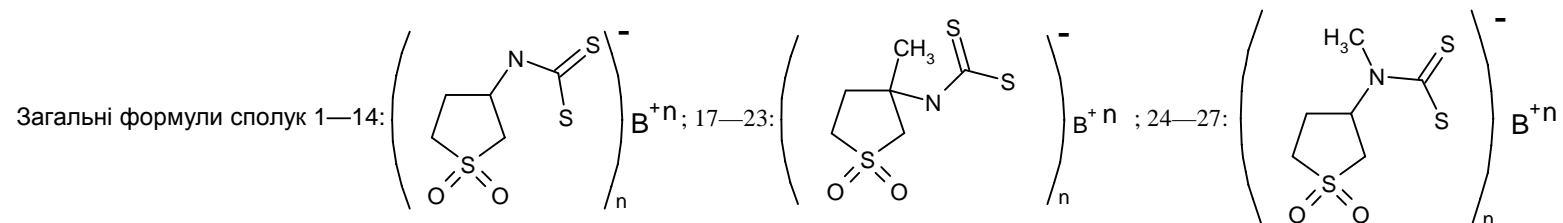
етиловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (31) – 10,1 уширений синглет 1H (NH); 5,1 мультиплет 1H (CH сульфоланове); 2,2–3,5 мультиплет 6H (сульфоланове кільце); 1,3 триплет 3H (CH₃);

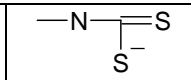
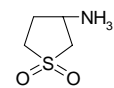
n-бутиловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (34) – 10,0 уширений синглет 1H (NH); 5,1 мультиплет 1H (CH сульфоланове); 2,2–3,5 мультиплет 6H (сульфоланове кільце); 1,7 мультиплет 2H (CH₂ аліфатичне); 1,0 триплет 3H (CH₃);

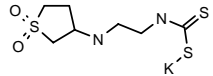
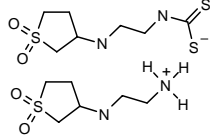
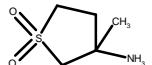
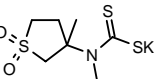
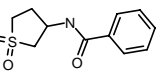
аліловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (36) – 10,1 уширений синглет 1H (NH); 5,85 мультиплет 1H (CH сульфоланове); 5,4 дублет 1H; 5,1 дублет 1H; 3,9 дублет 1H (аліл); 2,2–3,5 мультиплет 6H (сульфоланове кільце);

сульфолан-3-іл-3-метиленовий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (38) – 10,3 уширений синглет 1H (NH); 6,0 синглет 1H (CH); 5,1 мультиплет 1H

Таблиця 1. Деякі властивості солей сульфоланіл-3-дитіокарбамінових кислот

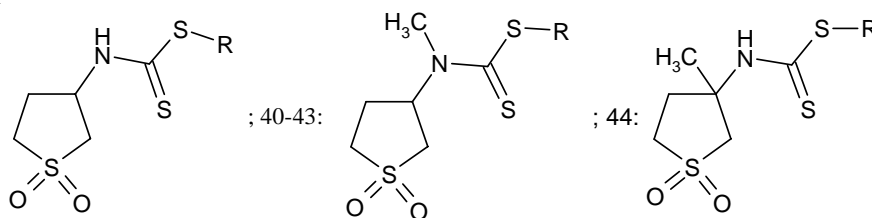


Но- мер спо- луки	В ⁺	n	Вихід, %	t _{пл.} , °C	Брутто-формула	Знайдено, %		Обчислено, %		ІЧ-спектри поглинання, см ⁻¹		
						N	S	N	S	SO ₂		NH
1	K	1	90	205–207	C ₅ H ₈ KNO ₂ S ₃	5,5	38,6	5,6	38,6	11200; 1290–1315	1510; 1640	3150
2	Na	1	96	194–196	C ₅ H ₈ NaNO ₂ S ₃	5,9	41,1	6,0	41,2	1120; 1310	1490; 1580–1610	3220
3	NH ₄	1	77	123–125	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₂ S	12,2	42,2	12,3	42,1	1120; 1300	1490, 1620	3150– 3200
4	NH(CH ₃) ₃	1	30	127–128	C ₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₃	10,2	35,7	10,4	35,6	1110; 1300	1490	3150
5	NH(C ₂ H ₅) ₃	1	88	114–117	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ O ₂ S ₃	8,6	30,7	8,9	30,8	1110; 1300	1490	3150
6		1	75	131–132	C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₄ S ₅	7,9	36,8	8,1	37,0	1120; 1300	1470; 1610	3350
7	Ba	2	85	204–206	C ₁₀ H ₁₆ BaN ₂ O ₄ S ₆	4,9	34,6	5,0	34,5	1120;1310	1530;1610	3200
8	Cd	2	78	178–180	C ₁₀ H ₁₆ CdN ₂ O ₄ S ₆	C = =22,3	35,9	C = =22,5	36,1	1125; 1315	1535; 1600	3210
9	Co	2	80	180–183	C ₁₀ H ₁₆ CoN ₂ O ₄ S ₆	5,7	40,0	5,8	40,2	1110; 1300	1530; 1610	3150
10	Cu	2	68	182–184	C ₁₀ H ₁₆ CuN ₂ O ₄ S ₆	5,6	39,5	5,8	39,7	1120; 1320	1510; 1620	3170
11	Mn	2	98	164–166	C ₁₀ H ₁₆ MnN ₂ O ₄ S ₆	5,6	40,3	5,9	40,4	1130; 1310	1515; 1620	3150
12	Ni	2	74	178–180	C ₁₀ H ₁₆ NiN ₂ O ₄ S ₆	5,5	40,5	5,8	40,1	1125; 1310	1505; 1625	3250
13	Zn	2	80	172–175	C ₁₀ H ₁₆ ZnN ₂ O ₄ S ₆	5,6	39,9	5,8	39,6	1120; 1305	1510; 1610	3180

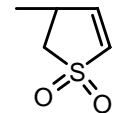
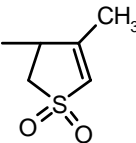
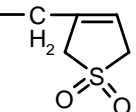
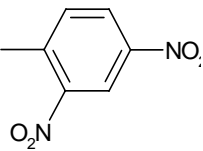
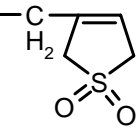
14	Pb	2	52	142 (розкл.)	$C_{10}H_{16}PbN_2O_4S_6$	4,3	30,7	4,5	30,6	1120; 1310	1515; 1600	3170
15			17	197–198 (розкл.)	$C_7H_{13}KN_2O_2S_3$	9,5	33,0	9,6	32,9	1110; 1300	1485, 1510	3200
16			96	204–206 (розкл.)	$C_{13}H_{28}N_4O_4S_4$	12,7 C = =36,8	30,0 H = =6,3	12,9 C = =36,1	29,6 H = =6,5	1120; 1260–1290	1480;1520	3230
17	K	1	50	210–215 (розкл.)	$C_6H_{10}KNO_2S_3$	5,2	36,4	5,3	36,5	1110–1160 1200–1300	1635	3190
18	$NH(CH_3)_3$	1	46	115–117 (розкл.)	$C_9H_{20}N_2O_2S_3$	9,7	33,6	9,9	33,8	1120; 1290–1300	1510	3170
19	$NH(C_2H_5)_3$	1	82	104–105	$C_{12}H_{25}N_2O_2S_3$	—	29,3	—	29,4	1110; 1300	1530	3100
20		1	60	160–165	$C_{11}H_{22}N_2O_4S_4$	7,3	34,3	7,5	34,2	1140; 1280–1320	1500;1550	3100
21	Cd	2	80	250 (розкл.)	$C_{12}H_{20}CdN_2O_4S_6$	4,9	34,4	5,0	34,3	1110; 1280–1300	1500; 1610	3150
22	Cu	2	75	250 (розкл.)	$C_{12}H_{20}CuN_2O_4S_6$	5,4	37,6	5,5	37,6	1120; 1280–1310	1505; 1630	3100
23	Zn	2	78	250 (розкл.)	$C_{12}H_{20}ZnN_2O_4S_6$	5,3	37,5	5,4	37,4	1110; 1280–1310	1510; 1600	3150
24	K	1	91	220–225 (розкл.)	$C_6H_{10}KNO_2S_3$	5,2	36,6	5,3	36,5	1115–1150 1220–1300	1635	—
25	Zn	2	85	250 (розкл.)	$C_{12}H_{20}N_2O_4S_6Zn$	5,3	37,5	5,4	37,4	1135; 1315	1480; 1630	—
26	Mn	2	92	250 (розкл.)	$C_{12}H_{20}MnN_2O_4S_6$	5,7	38,3	5,6	38,2	1130; 1310	1470; 1620	—
27	NH_4	1	90	123–127 (розкл.)	$C_6H_{14}N_2O_2S_2$	11,5	39,8	11,6	39,7	1135; 1270–1300	1460; 1540	3160– 3190
28		1	60	240 (розкл.)	$C_7H_{12}KNO_2S_3$	5,0	34,6	5,0	34,7	1110; 1300	1480	—
29		—	42	177–178	$C_{11}H_{13}NO_3S$	5,7	13,3	5,8	13,4	1115; 1310	C=O-група 1690	3350

Таблиця 2. Деякі властивості ефірів сульфоланіл-3-дитіокарбамінових кислот

Загальні формули сполук 30-39 :



Но- мер спо- луки	R	Вихід, %	t _{пл} , °C	Брутто-формула	Знайдено, %		Обчислено, %		ІЧ-спектри поглинання, см ⁻¹		
					N	S	N	S	SO ₂		NH
30	-CH ₃	83	176-177	C ₆ H ₁₁ NO ₂ S ₃	6,1	42,4	6,2	42,7	1115; 1260; 1290	1525; 1600	3280
31	-C ₂ H ₅	42	118-120	C ₇ H ₁₃ NO ₂ S ₃	5,7	40,0	5,8	40,1	1110; 1350	1525	3240
32	n-C ₃ H ₇ -	92	100-101	C ₈ H ₁₅ NO ₂ S ₃	5,7	37,9	5,5	38,0	1140; 1350	1530	3250
33	-CH(CH ₃) ₂	71	143	C ₈ H ₁₅ NO ₂ S ₃	5,4	38,0	5,5	38,0	1125; 1305	1530	3290
34	n-C ₄ H ₉ -	58	105-106	C ₉ H ₁₇ NO ₂ S ₃	5,3	35,9	5,2	36,0	1140; 1310	1475; 1540	3285
35	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	16	134-135	C ₉ H ₁₇ NO ₂ S ₃	5,1	36,1	5,2	36,0	1130; 1310	1530	3285
36	CH ₂ =CH-CH ₂ -	89	96-97	C ₈ H ₁₃ NO ₂ S ₃	5,4	38,1	5,6	38,2	1110 - 1140; 1330 - 1360	1540	3295
37	-CH ₂ -C ₆ H ₅	66	98-99	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂ S ₃	4,5	32,1	4,6	32,0	1140; 1310	1470; 1550	3280
38		70	134-135	C ₁₀ H ₁₅ NO ₄ S ₄	4,0	37,7	4,1	37,6	1110; 1320	1550	3270
39		71	180-182	C ₁₀ H ₁₅ NO ₄ S ₄	—	37,3	—	37,6	1100; 1300	1220; 950	3250

40		60	161–162	$C_{10}H_{15}NO_4S_4$	—	37,4	—	37,6	1110; 1310	1225; 950	—
41		55	187–188	$C_{11}H_{17}NO_4S_4$	—	35,9	—	36,0	1100; 1300	1220; 955	—
42		70	176–177	$C_{11}H_{17}NO_4S_4$	—	35,9	—	36,0	1120; 1280 – 1310	1550	3270
43		80	196–197 [14]	$C_{12}H_{13}N_3O_6S_3$	10,5	24,5	10,7	24,6	1115; 1300	1280; 960	—
44		74	134–135	$C_{11}H_{17}NO_4S_3$	4,1	29,6	4,3	29,7	1120; 1280 – 1310	1570; 1220; 950	3260

(СН сульфоланове); 4,1 синглет 2Н (СН₂); 3,75 синглет 2Н (СН₂); 3,85 синглет 2Н (СН₂); 2,2–3,5 мультиплет 6Н (сульфоланове кільце);

3-метил-2-сульфолан-4-іловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (39) – 10,5 уширений синглет 1Н (NH); 6,95 синглет 1Н (вініл); 5,3 синглет 1Н; 5,05 мультиплет 1Н (СН сульфоланове); 2,2–4,0 – сумарний інтеграл 8Н;

2-сульфолан-4-іловий ефір N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (40) – 7,0 мультиплет 1Н; 7,4 дублет 1Н (вініл); 5,4 мультиплет 1Н (СН сульфоланове); 3,9 мультиплет 1Н (СН вінільне); 3,2–3,5 складний мультиплет 9Н (СН₂); 2,45 мультиплет 1Н; 2,2 мультиплет 1Н (СН₂).

Експериментальна частина

ІЧ-спектри сполук одержано на спектрометрах Specord-80 та UR-20 у таблетках KBr, спектри ПМР – на імпульсному Фур'є-спектрометрі Varian-VXR300 з робочою частотою для ¹H 300 МГц в розчині DMSO-D₆ або CDCl₃ відносно TMS.

Калієва сіль сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (1). До 373 г (2,76 моль) 3-амінотіолан-1,1-діоксиду в 350 мл діоксану при 10 °С додавали по краплях 155 г (2,76 моль) 45–50%-го водного розчину гідроксиду калію, а потім розчин сірковуглецю 165 мл (2,76 моль) у 165 мл діоксану. Реакційну суміш перемішували 1 год до утворення осаду. Останній відфільтровували, промивали ацетоном. Одержано 600 г солі. Вихід – 90 %, *t*_{пл} – 205–207 °С.

Натрієва сіль сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (2). Синтезована аналогічно сполуці 1 з 13,52 г (0,1 моль) сульфоланіл-3-аміну, 4 г (0,1 моль) NaOH і 6 мл сірковуглецю. Нерозчинний у діоксані маслоподібний продукт відділяли і промивали ацетоном. Одержано 22,08 г солі. Вихід – 96 %, *t*_{пл} – 194–196 °С.

Амонієва сіль сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (3). До 50 мл водно-діоксанового розчину (1:1), що містив 4,06 г (0,03 моль) 3-амінотіолан-1,1-діоксиду, додавали по краплях 1,8 мл (0,03 моль) сірковуглецю у 5 мл діоксану, перемішували 30 хв, а потім додавали по краплях водний розчин еквімолярної кількості аміаку (0,03 моль). Реакційну суміш перемішували 4 год, потім упарювали в вакуумі водоструминного насосу. Маслоподібний залишок промивали ацетоном. Одержано 5,28 г солі. Вихід – 77 %, *t*_{пл} – 123–125 °С.

Триметиламонієва сіль сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (4). Суміш 2,98 г (0,02 моль) сульфоланіл-3-аміну, 1,2 мл (0,02 моль) сірковуглецю і 1,3 г (0,02 моль) (СН₃)₃N перемішували 12 год при кімнатній температурі. Осад відфільтровували. Одержано 1,74 г солі. Вихід – 30 %, *t*_{пл} – 127–128 °С.

Триетиламонієва сіль сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (5). До 3400 мл діоксанового розчину,

що містив 557,6 г (4,13 моль) 3-амінотіолан-1,1-діоксиду, при 10 °С доливали 569 мл (4,13 моль) триетиламіну, потім по краплях – 247 мл (4,13 моль) сірковуглецю у 150 мл діоксану протягом 5 год. Температуру реакційної суміші поступово піднімали до 20 °С і залишали на 12 год. Осад відфільтровували, промивали 1 л діоксану, 1,5 л тетрагідрофурану і сушили в вакуумі. Одержано 1680 г солі. Вихід – 88 %, *t*_{пл} – 115–117 °С.

Сульфоланіл-3-амонієва сіль сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (6). До 100 мл водно-діоксанового розчину (1:1), що містить 15,36 г (0,1 моль) 3-амінотіолан-1,1-діоксиду, додавали по краплях 3 мл (0,05 моль) сірковуглецю у 10 мл діоксану при температурі 0–2 °С і постійному перемішуванні. Через 1 год випав осад, який відфільтровували, промивали діоксаном, тетрагідрофураном, холодною водою. Одержано 13 г солі. Вихід – 75 %, *t*_{пл} – 131–132 °С.

Барієва сіль сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (7). До 50 мл водного розчину, що містив 5 г (0,02 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти, доливали розчин 4,9 г (0,02 моль) кристалогідрату хлориду барію у 15 мл води. Перемішували 2 год при 5 °С. Воду випаровували у вакуумі водоструминного насоса при температурі 30–35 °С. Залишок промивали холодною водою та ацетоном. Одержано 9,45 г солі. Вихід – 85 %, *t*_{пл} – 204–206 °С.

Загальна методика одержання кадмієвої, кобальтової, мідної, марганцевої, нікелевої, цинкової та свинцевої солей сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (8–14). Водний розчин мінеральної солі додавали по краплях до водно-діоксанового розчину (1:1), що містить еквімолярну кількість калієвої (натрієвої) солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти. Одержаний осад відфільтровували, промивали на фільтрі водою (сполуку 14 – ацетоном), висушували на повітрі. Відповідно одержано: 2,64 г солі 8 (вихід – 78 %, *t*_{пл} – 178–180 °С); 4,78 г солі 9 (вихід – 80 %, *t*_{пл} – 180–183 °С); 2,55 г солі 10 (вихід 68 %, *t*_{пл} – 182–184 °С); 8,76 г солі 11 (вихід – 98 %, *t*_{пл} – 164–166 °С); 7,8 г солі 12 (вихід 74 %, *t*_{пл} – 178–180 °С); 9,17 г солі 13 (вихід – 80 %, *t*_{пл} – 172–175 °С); 3,89 г солі 14 (вихід – 52 %, *t*_{пл} – 142 °С (розкл.)).

Калієва сіль [2-(сульфолан-3-іламіно)-етил]дитіокарбамінової кислоти (15). До 80 мл діоксанового розчину, що містить 8,1 г (0,045 моль) сульфоланіл-3-етилендіаміну, та 2,55 г (0,045 моль) КОН у 10 мл води додавали по краплях при температурі 10–12 °С розчин сірковуглецю 3,42 г (2,7 мл; 0,045 моль) в 6 мл діоксану, перемішували 3 год, залишали на 12 год при температурі 10 °С. Розчинник розморозували і випаровували у вакуумі при 30–35 °С. Залишок промивали 100 мл метанолу. Осад відфільтровували, двічі промивали метанолом (2 x 50 мл), сушили у вакуумі. Одержано

2,23 г солі. Вихід – 17 %, $t_{\text{пл}}$ – 197–198 °С (розкл.).

N-сульфоланіл-3-етилендіаміноамонієва сіль [2-(сульфолан-3-іламіно)-етил]дитіокарбамінової кислоти (16). Розчин 1,18 мл (0,019 моль) сірковуглецю у 5 мл метанолу додавали по краплях при перемішуванні і температурі 10 °С до 10 мл метанольного розчину, що містив 3,5 г (0,019 моль) сульфоланіл-3-етилендіаміну. Одержане масло закристалізувалось при потиранні скляною паличкою. Осад відфільтровували, перекристалізували з води. Одержано 4,11 г солі. Вихід – 96 %, $t_{\text{пл}}$ – 204–206 °С (розкл.).

Калієва сіль 3-метилсульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (17). Синтезована аналогічно сполукам 1, 2. Із 4,6 г (0,03 моль) 3-метил-сульфоланіл-3-аміну, 1,86 г (0,03 моль) КОН та 2 мл (0,33 моль) CS₂ одержано 3,87 г солі. Вихід – 50 %, $t_{\text{пл}}$ – 210–215 °С (розкл.).

Триметиламонієва сіль 3-метилсульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (18). Синтезована аналогічно сполуці 4. Із 2,98 г (0,02 моль) сульфоланіл-3-аміну, 1,2 мл сірковуглецю та 1,3 мл (0,02 моль) триметиламіну одержано 2 г солі. Вихід – 46 %, $t_{\text{пл}}$ – 115–117 °С (розкл.).

Триетиламонієва сіль 3-метилсульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (19). До розчину 1,2 мл (0,02 моль) сірковуглецю у 20 мл діоксану при температурі 5 °С і перемішуванні одночасно додавали по краплях розчин 2,98 г (0,02 моль) 3-аміно-3-метилтіолан-1,1-діоксиду у 20 мл ізопропілового спирту та розчин 3 мл (0,022 моль) триетиламіну у 20 мл ізопропілового спирту. Температуру реакційної суміші поступово підвищували до кімнатної і залишали її на 12 год. Осад масою 5,35 г відфільтровували. Одержано 5,35 г солі. Вихід – 82 %, $t_{\text{пл}}$ – 104–105 °С.

3-Метилсульфоланіл-3-амонієва сіль 3-метилсульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (20). До 40 мл ізопропанол-діоксанового розчину (3:1), що містив 5,96 г (0,04 моль) 3-аміно-3-метилтіолан-1,1-діоксиду, при температурі 2 °С і перемішуванні додавали по краплях розчин 1,2 мл (0,02 моль) сірковуглецю у 20 мл ізопропанолу. Реакційну суміш нагрівали 4 год при 40 °С та залишали на 3 доби при кімнатній температурі. Осад відфільтровували, промивали водою. Одержано 4,5 г солі. Вихід – 60 %, $t_{\text{пл}}$ – 160–165 °С.

Методика одержання кадмієвої, мідної, цинкової солей 3-метилсульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (21–23) та цинкової, марганцевої солей *N*-метил-*N*-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (25, 26). До водного розчину триетиламонієвої солі 3-метилсульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (натрієвої солі *N*-метил-*N*-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти – для сполук 25, 26) додавали розчин мінеральної солі, що містив еквімолярну кількість солі в мінімальній кількості води. Осад відфільтровували, промивали водою, сушили. Відповідно одержано: 5,4 г солі 21 (вихід – 80 %, $t_{\text{пл}}$ – 250 °С (розкл.)); 6,8 г солі 22 (вихід – 75 %, $t_{\text{пл}}$ – 250 °С (розкл.)); 4,45 г солі 23 (вихід –

78 %, $t_{\text{пл}}$ – 250 °С (розкл.)); 10,86 г солі 25 (вихід – 85 %, $t_{\text{пл}}$ – 250 °С (розкл.)); 4,2 г солі 26 (вихід – 92 %, $t_{\text{пл}}$ – 250 °С (розкл.)).

Калієва сіль N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (24). Синтезована аналогічно сполуці 1. Одержано 26,47 г солі. Вихід – 91 %, $t_{\text{пл}}$ – 220–225 °С (розкл.).

Амонієва сіль N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (27). Синтезована аналогічно сполуці 3. Одержано 5,46 г солі. Вихід – 90 %, $t_{\text{пл}}$ – 123–127 °С (розкл.).

Калієва сіль N-метил-N-(3-метилсульфоланіл-3) дитіокарбамінової кислоти (28). До розчину 1,2 мл (0,02 моль) сірковуглецю у 20 мл ізопропілового спирту при перемішуванні і температурі –10 °С додавали по краплях 5 із 20 мл спиртового розчину, що містив 3,22 г *N*-метил-*N*-(3-метилсульфоланіл-3)аміну. Коли реакційна суміш набула жовтого кольору, з однаковою швидкістю з двох ділительних лійок додавали по краплях розчин аміну, що залишився, та розчин 1,25 г (0,025 моль) гідроксиду калію у 40 мл ізопропанолу. Поступово температуру підвищували до кімнатної, осад відфільтровували. Одержано 3,32 г солі. Вихід – 60 %, $t_{\text{пл}}$ – 240 °С (розкл.).

N-сульфоланіл-3-амід бензойної кислоти (29). До розчину 12,6 г (0,05 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти у 150 мл метанолу додавали 7,1 г (5,9 мл, 0,05 моль) бензоїлхлориду. Суміш перемішували 5 год, осад відділяли, нагрівали у воді 1 год при 95 °С, кристалізували з води. Одержано 5,03 г солі. Вихід – 42 %, $t_{\text{пл}}$ – 177–178 °С ($t_{\text{пл}}$ – 178 °С [14]).

Метилловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (30). Реакційну суміш, що містила 12,6 г (0,05 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти, 3,15 мл (0,05 моль) йодистого метилу та 100 мл води, нагрівали 2 год при температурі 60 °С. Осад відфільтровували, промивали на фільтрі холодною водою. Одержано 1,47 г ефіру. Вихід – 83 %, $t_{\text{пл}}$ – 176–177 °С

Етиловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (31). Суміш 11,56 г (0,046 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти, 3,8 мл (0,05 моль) бромистого етилу та 150 мл метанолу перемішували при кімнатній температурі 3 год. Додали 200 мл води і нагрівали до розчинення осаду, додавали активованого вугілля та відфільтровували. При повільному охолодженні фільтрату випав осад, який відфільтровували, промивали на фільтрі водою, сушили. Одержано 5,64 г ефіру. Вихід – 42 %, $t_{\text{пл}}$ – 118–120 °С.

n-Пропіловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (32). До суспензії 11,56 г (0,046 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти у 150 мл метанолу додавали 4 мл (0,046 моль) бромистого пропілу. Суміш перемішували 30 год при кімнатній температурі, потім 30 хв кип'ятили, обробляли активованим вугіллям і відфільтровували. Фільтрат упарюва-

ли у вакуумі наполовину. Залишок обробляли водою, осад відфільтровували, промивали на фільтрі водою, сушили. Одержано 10,47 г ефіру. Вихід – 92 %, $t_{\text{пл}}$ – 100–101 °С.

ізо-Пропіловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (33). До суспензії 6,3 г (0,025 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти у 150 мл метанолу доливали 2,4 мл (0,025 моль) ізопропілу бромистого. Реакційну суміш кип'ятили 4 год, залишали на 12 год при кімнатній температурі, потім обробляли 150 мл води. Одержану суспензію нагрівали до повного розчинення осаду, обробляли активованим вугіллям і розчин відфільтровували гарячим, потім охолоджували. Осад масою 5 г відфільтровували, кристалізували з ізопропанолу. Одержано 4,54 г ефіру. Вихід – 71 %, $t_{\text{пл}}$ – 143–143,5 °С.

н-Бутиловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (34). Реакційну суміш, що містила 12,6 г (0,05 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти, 5,8 мл (0,05 моль) йодистого бутилу та 150 мл метанолу, перемішували 5 год при кімнатній температурі, обробляли 200 мл води. Осад кристалізували з ізопропанолу. Одержано 7,9 г ефіру. Вихід – 58 %, $t_{\text{пл}}$ – 105–106 °С.

ізо-Бутиловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (35). Реакційну суміш, що містила 12,6 г (0,05 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти, 5,5 мл (0,05 моль) бромистого ізобутилу та 150 мл води, кип'ятили 2 год, охолоджували, осад відокремлювали. Одержано 2,14 г ефіру. Вихід – 16 %, $t_{\text{пл}}$ – 134–135 °С.

Аліловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (36). До суспензії 12,47 г (0,05 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти у 150 мл метанолу доливали 4,4 мл (0,05 моль) бромистого алілу (спостерігалось спонтанне підвищення температури до 26 °С). Реакційну суміш перемішували 1 год, залишали на 48 год, потім обробляли 200 мл води. Осад відфільтровували, промивали холодною водою. Одержано 11,21 г ефіру. Вихід – 89 %, $t_{\text{пл}}$ – 96–97 °С.

Бензиловий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (37). Суміш 11,6 г (0,047 моль) калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти, 5,4 мл (0,047 моль) бензилхлориду та 150 мл метанолу перемішували при кімнатній температурі 6 год, обробляли водою, масло світло-жовтого кольору відділяли і перекристалізували з ізопропілового спирту. Одержано 9,24 г ефіру. Вихід – 66 %, $t_{\text{пл}}$ – 98–99 °С.

Сульфолан-3-іл-3-метиленовий ефір сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (38). До суспензії 0,01 моль 3-бромометиленсульфолану-3 в 30 мл води додавали 0,01 моль калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти, все перемішували 24 год. Осад відфільтровували, перекристалізували із суміші ДМФА/вода. Одержано 2,35 г ефіру. Вихід – 70 %, $t_{\text{пл}}$ – 134–135 °С.

Методика одержання сполук: 3-метил-2-сульфолан-4-ілового ефіру сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (39), 2-сульфолан-4-ілового ефіру N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (40) та 3-метил-2-сульфолан-4-ілового ефіру N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (41). До розчину 0,01 моль відповідного галогенпохідного у 20 мл діоксану доливали еквімолярну кількість калієвої солі сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти для сполуки 39 (калієвої солі N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти для сполук 40, 41). Реакційну суміш перемішували 4 год, осад відфільтровували, перекристалізували із суміші ДМСО/вода. Відповідно одержано: 2,4 г ефіру 39 (вихід – 71 %, $t_{\text{пл}}$ – 180–182 °С); 2,03 г ефіру 40 (вихід – 60 %, $t_{\text{пл}}$ – 161–162 °С); 1,94 г ефіру 41 (вихід – 55 %, $t_{\text{пл}}$ – 187–188 °С).

3-Сульфолан-3-метиленовий ефір N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (42). До суспензії 2,11 г (0,01 моль) 3-бромометилен-3-тіолен-1,1-діоксиду у 25 мл води при 50 °С додавали по краплях водний розчин 2,63 г (0,01 моль) калієвої солі N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти. Реакційну суміш перемішували 0,5 год. Осад відфільтровували, перекристалізували із суміші ДМФА/вода. Одержано 2,46 г ефіру. Вихід – 70 %, $t_{\text{пл}}$ – 176–177 °С.

2,4-Динітрофеніловий ефір N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (43). До водного розчину, що містив 26,34 г (0,01 моль) калієвої солі N-метил-N-сульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти у 150 мл води, додавали розчин 20,26 г (0,1 моль) 1-хлор-2,4-динітробензолу у 150 мл етанолу при перемішуванні. Через 45 хв випав осад. Реакційну суміш залишали на 12 год при кімнатній температурі, розбавляли водою. Осад відфільтровували, сушили. Одержано 31,2 г. Вихід – 80 %, $t_{\text{пл}}$ – 178–179 °С.

3-Сульфолан-3-метиленовий ефір 3-метилсульфоланіл-3-дитіокарбамінової кислоти (44). Синтезована аналогічно сполуці 38. Одержано 3,45 г ефіру. Вихід – 74 %, $t_{\text{пл}}$ – 134–135 °С.

Література

1. Thorn G.D., Ludwig R.A., *The dithiocarbamates and related compounds*, Amsterdam; New York; Elsevier publishing comp., 1962.
2. Бьрько В.М., *Дитіокарбаматы*, Москва, Наука, 1984.
3. Lozzo F., Trolani N., Lorusso S., Santi R., Pat. 4390705 USA, Publ. 28.06.83.
4. Tewksbury L. B., Pat. 2476688 USA, Publ. 19.07.49.
5. Tewksbury L. B., Heikilla S. S., Pat. 2640834, Publ. 02.06.53.
6. Дульнев П.Г., А. с. 721793 СССР, *Бюл. изобр.*, 1980, (10), 182.

7. Morris R.C., Horowitz R. M., Pat. 2469838 USA, Publ. 05.10.49.
8. Дульнев П.Г., Безменова Т.Є., Малюк Л.Г., А.с. 622814, *Бюл. изобр.*, 1978, (33), 173.
9. Высоцкая Н. А., Огурцов Н. А., Ревина А. А., Краснова В. А., *Химия высоких энергий*, 1988, **22** (2), 113.
10. Subramanian T., Padmakumar R., Bhat S., *Syn. Commun.*, 1997, **27** (23), 4067–4072.
11. Suzuki T., Ohyabu H., Takayama H., *Heterocycle.*, 1997, 46, 199–202.
12. Lee S.J., Tzeng C.B., Liu Y.I., Chien C.J., Chou T.S., *J. Org. Chem.*, 1997, 62(22), 7812–7819.
13. Zagar J., Pat. 6,096,689 USA, Publ. 01.08.2000
14. Argyle C.S., Goadby S.C., Mason K.G., Reed R.A., Smith M.A., Stern E.S., *J. Chem. Soc. C.*, 1967, (21), 2156–2170.

Надійшла до редакції 5 лютого 2001 р.

Синтез солей и эфиров сульфоланил-3-дитиокарбаминовых кислот

П.И. Пархоменко, О.А. Мусиенко, С.Н. Курильчик, Л.М. Криль, В.И. Пархоменко

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Обобщены результаты синтеза солей и эфиров сульфоланил-3-дитиокарбаминовых кислот. Исследовано взаимодействие 3-аминотиолан-1,1-диоксида, 3-амино-3-метилтиолан-1,1-диоксида, N-метил-N-(диоксотииоланил-3)амина и N-метил-N-(3-метил-1,1-диоксотииоланил-3)амина с сероуглеродом в присутствии гидроксидов щелочных металлов или аминов. Приведены реакции некоторых полученных солей 1,1-диоксотииоланил-3-дитиокарбаминовых кислот с галогеналкилами (арилами) и растворимыми в воде солями двухвалентных металлов.

Synthesis of salts and ethers (1,1-dioxo-tetrahydrothiophen-3-yl)-dithiocarbamic acids

P.I. Parkhomenko, O.A. Musienko, S.N. Kurilchik, L.M. Kril, V.I. Parkhomenko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

The results of synthesis of salts and ethers (1,1-dioxo-tetrahydrothiophen-3-yl)-dithiocarbamic acids are generalized. The interaction of 1,1-dioxo-tetrahydrothiophen-3-yl-amine, (1,1-dioxo-tetrahydrothiophen-3-yl)-methyl-amine, 3-methyl-1,1-dioxo-tetrahydrothiophen-3-yl-amine and methyl-(3-methyl-1,1-dioxo-tetrahydrothiophen-3-yl)-amine with carbon disulfide at the presence of hydroxides of alkali metals or amines is studied. Reactions of salts of dithiocarbamic acids with alkyl (aryl) halogenides and water soluble salts of divalent metals are presented.