

УДК 547.496.2

Г. Н. Хитрич, И. И. Сейфуллина, Н. В. Хитрич

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА N-ЗАМЕЩЕННЫХ ТИОКАРБАМОИЛ-N'-ПЕНТАМЕТИЛЕНСУЛЬФЕНАМИДОВ

Окислительной конденсацией соответствующих дитиокарбаматов натрия и пиперидина получены тиокарбамоилсульфенамиды общей формулы $RR'NC(=S)SN(CH_2)_5$, где $R = R' = CH_3, C_2H_5$; $R, R' = (CH_2)_5, (CH_2)_6, (CH_2)_2O(CH_2)_2$. Строение синтезированных соединений доказано методами масс-спектрометрии, ИК, УФ, 1H ЯМР спектроскопии. Приведены данные рентгенофазового и термогравиметрического анализов.

Ключевые слова: тиокарбамоилсульфенамид, дитиокарбамат, пиперидин.

В настоящее время сульфенамиды широко используются в тонком органическом синтезе, резиновой промышленности, химии высокомолекулярных соединений, сельском хозяйстве и др. [1–3]. Их практическое применение базируется на особенностях строения и реакционной способности, обусловленных наличием двух активных реакционных центров (S и N) и высокой лабильностью связи S–N. Несмотря на огромное число работ, посвященных сульфенамидам, информация о синтезе, строении и комплексообразующих свойствах амидов дитиокарбаминовой кислоты в литературе практически отсутствует. Видимо, это связано с тем, что они легко подвергаются гидролитическому расщеплению, способны окисляться до соответствующих сульфонамидов, восстанавливаться, разлагаться с образованием серы и тиомочевин [2, 4–7].

Тиокарбамоилсульфенамиды являются более эффективными ускорителями вулканизации каучуков, чем широко используемые в резиновой промышленности бензтиазолил-2-сульфенамиды, вызывают интенсивное структурирование каучуков, что предопределяет получение высокомолекулярных резин [1, 3]. Однако из-за низкой устойчивости при хранении, повышенной склонности к преждевременной вулканизации практического применения до настоящего времени не нашли.

Известно, что свойства и реакционная способность серосодержащих молекул существенно меняются за счет перераспределения электронной плотности при координации к иону-комплексообразователю [8]. Поэтому мы предположили, что вовлечение тиокарбамоилсульфенамидов в связь с ионами металлов приведет к получению устойчивых соединений, более эффективных ускорителей вулканизации каучуков с повышенной стойкостью к скорчигу. Для этого было необходимо разработать методики синтеза и всесторонне изу-

чить тиокарбамоилсульфенамиды, содержащие заместители различной природы, и получить координационные соединения с ними. Накопление экспериментальных данных, их систематизация, установление закономерностей в цепи состав — строение — свойства — функция в ряду впервые получаемых соединений позволят прогнозировать пути поиска новых перспективных материалов, в том числе активных химических добавок.

Исходя из вышеизложенного, была сформулирована задача настоящего исследования — синтезировать тиокарбамоилсульфенамиды общей формулы $RR'NC(=S)SN(CH_2)_5$, где $R = R' = CH_3, C_2H_5$; $R, R' = (CH_2)_5, (CH_2)_6, (CH_2)_2O(CH_2)_2$ и на основании данных масс-спектрометрии, ИК, УФ, 1H ЯМР спектроскопии установить их строение, исследовать полученные соединения методами рентгенофазового и термогравиметрического анализов.

Экспериментальная часть

В работе использовали *N,N*-диметил- и *N,N*-диэтилдитиокарбаматы натрия, иодид калия квалификации "ч. д. а.", а также пиперидин (Pur), гексаметиленимин (Hmi), морфолин (Morph), сероуглерод, иод и гидроксид натрия марки "ч". Амины и сероуглерод очищали перегонкой.

Пентаметилен-, гексаметилен- и оксидиэтилендитиокарбаты натрия получали взаимодействием эквимольных количеств соответствующего амина (пиперидина, гексаметиленимина, морфолина), CS_2 и NaOH в охлажденном до $-5-0^\circ C$ водном растворе [9].

Тиокарбамоилсульфенамиды синтезировали по следующей методике: к раствору 0,5 моль соответствующего дитиокарбамата натрия в 200 мл воды добавляли 198 мл (2 моль) пиперидина. Реакционную смесь нагревали до температуры $45-50^\circ C$ и при интенсивном перемешивании постепенно в течение 2–3 ч прибавляли 500 мл водного раствора, содержащего 127 г иода и 125 г иодида калия. Температура реакционной смеси по завершению реакции составляла $25-35^\circ C$. Образующиеся кристаллические осадки отфильтровывали, промывали водой, этанолом и высушивали на воздухе. Выход тиокарбамоилсульфенамидов составлял 82–98%.

Полученные вещества очищали двукратной перекристаллизацией из этанола. Контроль за чистотой синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на стеклянных пластинках с нанесенным слоем оксида алюминия в системе четыреххлористый углерод : гексан (1 : 2) с проявлением их парами иода.

Дифрактограммы соединений получали на дифрактометре "Дрон-3" с CoK_α -излучением и Fe-фильтром.

Масс-спектры электронного удара снимали на приборе MX-1321 путем прямого ввода пробы в область ионизации при энергии ионизации 70 эВ и температуре ионизационной камеры $150-170^\circ C$.

ИК спектры поглощения образцов в таблетках с KBr записывали на спектрофотометре Specord 75 IR в интервале частот $400-4000\text{ см}^{-1}$.

Электронные спектры поглощения растворов соединений в хлороформе снимали на спектрофотометре Specord UV VIS в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Спектры ^1H ЯМР (400 МГц) растворов соединений в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ регистрировали на спектрометре MSL-400 Bruker, внутренний стандарт — ТМС.

Термическую устойчивость соединений изучали в платиновых тиглях на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey в воздушной среде в интервале температур 20–500°C. Нагревание проводили со скоростью 10 град/мин. Чувствительность ДТА и ДТГ составляла 1/5 максимальной чувствительности. В качестве эталона использовали Al_2O_3 .

Результаты и их обсуждение

Метод окислительной конденсации смесей дитиокарбаматов щелочных металлов и аминов является одним из самых распространенных и удобных способов получения тиокарбамоилсульфенамидов [1–2, 4, 7, 10–11]. При проведении процесса важное значение имеют избыток загружаемого амина, температура реакции, pH среды и природа окисляющего агента. Используя этот метод, нами был получен ряд тиокарбамоилсульфенамидов общей формулы $\text{RR}'\text{NC}(=\text{S})\text{SN}(\text{CH}_2)_5$, где $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ (L_1), C_2H_5 (L_2); $\text{R}, \text{R}' = (\text{CH}_2)_5$ (L_3), $(\text{CH}_2)_6$ (L_4), $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ (L_5) в виде порошков белого цвета. Выходы и температуры плавления представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Выходы, температуры плавления и данные масс-спектрометрии
N-замещенных тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидов**

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}$, °C	m/z (I, %)*
L_1	83	77-79	88 (100), 84 (51), 55 (15), 44 (6), 56 (6), 72 (6), 204 (5), 120 (4), 76 (4), 116 (3)
L_2	82	38-40	116 (100), 88 (86), 84 (69), 60 (50), 55 (35), 44 (19), 56 (16), 232 (15), 112 (10), 148 (6)
L_3	98	100-102	128 (100), 84 (56), 69 (44), 72 (15), 55 (13), 56 (11), 244 (6), 160 (3), 116 (3), 77 (3)
L_4	86	71	142 (100), 55 (61), 84 (59), 72 (16), 83 (14), 116 (12), 128 (8), 109 (6), 69 (6), 258 (5)
L_5	94	80-82	130 (100), 84 (81), 86 (52), 55 (17), 56 (13), 246 (9), 60 (9), 76 (7), 44 (7), 162 (4)

* приведены 10 самых интенсивных пиков с $m/z \geq 44$.

Эти соединения хорошо растворимы на холоду в диэтиловом эфире, диоксане, ацетоне, хлороформе, бензоле, ацетонитриле, а при нагревании — в метаноле, этаноле. В воде они практически нерастворимы.

Рентгенофазовый анализ тиокарбамоилсульфенамидов показал, что каждый из них характеризуется собственным набором межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей (табл. 2), что указывает на химическую индивидуальность и кристаллический характер синтезированных соединений.

Таблица 2

Основные межплоскостные расстояния (d, Å) и интенсивности (I, %) дифракционных линий тиокарбамоилсульфенамидов

L ₁		L ₂		L ₃		L ₄		L ₅	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
2,50	22	2,13	35	1,97	24	2,19	19	2,05	17
3,11	11	2,31	13	2,31	11	2,72	22	2,20	12
3,33	16	3,08	11	2,81	58	2,78	24	2,44	15
3,46	14	3,32	11	2,93	18	2,93	60	2,60	11
3,54	20	3,44	11	2,99	20	3,01	24	2,93	11
4,78	37	3,66	98	3,46	13	3,44	38	3,15	12
4,96	38	3,79	23	3,55	11	4,01	40	3,31	15
5,79	92	4,63	30	3,89	14	4,06	37	3,53	42
10,11	100	4,89	25	4,12	41	4,24	29	3,60	27
		4,96	23	4,34	85	4,38	65	4,24	75
		5,16	100	4,84	100	4,47	67	4,51	46
		6,20	46	5,11	18	4,61	30	4,91	19
				5,79	14	4,91	86	5,23	96
				6,20	28	6,24	31	6,33	50
				8,03	24	8,60	100	8,60	100

В масс-спектрах соединений L₁–L₅ наблюдаются малоинтенсивные пики молекулярных ионов с m/z = 204, 232, 244, 258 и 246 (табл. 1). Диссоциативная ионизация тиокарбамоилсульфенамидов протекает однотипно с разрывом связи S–N и (или) C–S и образованием осколочных ионов [RRNC(S)S]⁺, S = N⁺(CH₂)₅ и N⁺(CH₂)₅. Наиболее интенсивными являются пики изотиоцианатных ионов RRN⁺=C=S, фрагментация которых происходит с выбросом CS и хорошо коррелирует с описанной в работе [12].

Термогравиметрически установлено, что первые эндотермические эффекты на кривых ДТА, для которых не зафиксированы изменения масс, соответствуют плавлению тиокарбамоилсульфенамидов (табл. 1). Последующие эффекты в температурном диапазоне 150–240°C сопровождаются интенсивной убылью масс (86–88%) и указывают на практически полное разложение исследуемых веществ.

В ИК спектрах полученных соединений трудно различить колебания отдельных связей. Это объясняется смешением колебаний связей C–N, C=S, C–C и др., характерным для соединений, содержа-

щих тиаамидную группу $>\text{N}-\overset{|}{\text{C}}=\text{S}$. Поэтому для интерпретации ИК спектров была использована концепция "тиоамидных полос" I–V [13–15], согласно которой I (1480–1540 cm^{-1}), IV (960–980 cm^{-1}) и V (530–585 cm^{-1}) обусловлены в основном вкладами $\nu(\text{C}-\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{S})$ и $\delta(\text{NCS})$, соответственно, а II (1230–1280 cm^{-1}) и III (1120–1160 cm^{-1} и 1010–1050 cm^{-1}) следует рассматривать как скелетные, со значительным вкладом всех связей тиаамидной системы и ее ближайшего окружения [15].

Отнесение основных колебательных частот в ИК спектрах приведено в табл. 3.

Таблица 3

Основные колебательные частоты (cm^{-1}) в ИК спектрах соединений

Соединение	Тиаамидные полосы				
	I	II	III	IV	V
L_1	1510	1245	1140, 1160	985	560
L_2	1480	1265	1140, 1155	980	560
L_3	1485	1240	1140, 1160	980	560
L_4	1470	1265	1160	980	570
L_5	1465	1240	1140, 1160	995	555

Частоты поглощения "тиоамидной полосы" I (1465–1510 cm^{-1}) занимают промежуточное положение между $\nu(\text{C}=\text{N})$ (1640–1690 cm^{-1}) и $\nu(\text{C}-\text{N})$ (1250–1260 cm^{-1}), что указывает на значительный двосвязанный характер связи C–N, благодаря мезомерному эффекту:



Полярный характер связи C–N и существование двух взаимосвязанных структур "А" и "В" подтверждаются данными ^1H ЯМР спектроскопии (табл. 4).

Основной особенностью ^1H ЯМР спектров соединений L_1 – L_5 является четкая зависимость значений и вида сигналов протонов от их расположения по отношению к связи C=S. Наблюдается неэквивалентность протонов заместителей у тиокарбамоильного атома азота, связанная с заторможенным вращением вокруг связи C(S)–N. Так, например, в спектре L_1 одна из метильных групп поглощает в виде уширенного синглета в более слабых полях, чем вторая вследствие дезэкранирующего влияния связи C=S. Это указывает на существенный вклад полярной резонансной структуры "В" с отрицательным зарядом на атоме серы. Сложнее интерпретировать сигналы протонов метиленовых групп, расположенных непосредственно у атомов азота пиперидинового заместителя. Вероятно, различия в их значениях также вызваны неодинаковым положением по отношению к конусу магнитной анизотропии связи C=S.

Таблица 4

**Данные ¹H ЯМР спектроскопии для N-замещенных
тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидов**

Соединение	Параметры спектра: δ, м.д.; J, Гц
L ₁	1,6 м (6H, CH ₂ -Pyp); 3,15 с (3H, CH ₃); 3,23 ш с (3H, CH ₃); 3,9 ш с, 4,1 ш с (4H, CH ₂ -Pyp)
L ₂	1,26 т (6H, CH ₃ , J = 7,2); 1,61 м (6H, CH ₂ -Pyp); 3,1 ш с, 3,5 ш с (4H, CH ₂ -CH ₃); 3,94 ш с, 4,1 ш с (4H, CH ₂ -Pyp)
L ₃	1,58 м (6H, CH ₂); 1,67с (6H, CH ₂); 3,07 ш с (2H, CH ₂); 3,7 ш с (2H, CH ₂); 4,07 ш с (4H, CH ₂)
L ₄	1,58 м (6H, CH ₂ -Pyp); 1,76 м (4H, CH ₂ -Hmi); 1,85 м (4H, CH ₂ -Hmi); 3,1 ш с, 3,45 ш с (4H, CH ₂ -Hmi); 3,6 т, 4,1 т (4H, CH ₂ -Pyp, J = 6)
L ₅	1,58 м (6H, CH ₂ -Pyp); 3,05 ш с, 3,9 ш с (4H, CH ₂ -Morph); 3,74 т (4H, CH ₂ O, J = 4,5); 3,9 ш с, 4,06 ш с (4H, CH ₂ -Pyp)

Электронные спектры соединений L₁–L₅ однотипны и содержат по две полосы при ~355 нм (lgε ~2,0) и ~285 нм (lgε ~4,0). Первые были интерпретированы как результат перехода одного из двух неподеленных электронов, локализованных на тионном атоме серы, в возбужденное состояние на антисвязывающую π-орбиталь (n → π*-переход), а вторые — как n → σ*-переход в группе N-C=S, характерный только для производных дитиокарбаминовой кислоты [9].

Можно констатировать, что в результате проведенного исследования получена физико-химическая характеристика N-замещенных тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидов, которая необходима для дальнейшего их исследования в реакциях комплексообразования с различными солями 3d-металлов.

Литература

1. Коваль И. В. Синтез и применение сульфенамидов // Успехи химии — 1996. — Т. 64, № 5. — С. 452–472.
2. Химия производных сульфеновых кислот. Номенклатура, синтез, физические и химические свойства амидов сульфеновых кислот / В. А. Игнатов, П. А. Пирогов, Н. В. Жоркин, Р. А. Акчурина. — М.: НИИТЭХИМ, 1970. — 75 с.
3. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации каучуков. — Л.: Химия, 1972. — 560 с.
4. Thiocarbamylsulfenamides / G. E. P. Smith, G. Alliger, E. L. Carr, K. C. Young // J. Org. Chem. — 1949. — Vol. 14, N 6. — P. 935–945.
5. Reactions of mono- and diamines with carbon disulfide. I. N,N'-dialkylethylenediamine — carbon disulfide reactions / R. A. Donia, J. A. Shotton, L. O. Bentz, G. E. P. Smith // J. Org. Chem. — 1949. — Vol. 14, N 6. — P. 946–951.
6. Reactions of mono- and diamines with carbon disulfide. II. Methylenediamine and imidazoline — carbon disulfide reactions / R. A. Donia, J. A. Shotton, L. O. Bentz, G. E. P. Smith // J. Org. Chem. — 1949. — Vol. 14, N 6. — P. 952–961.
7. Oxidative condensation reactions of amines with carbodithioates and xanthates / G. Alliger, G. E. P. Smith, E. L. Carr, H. P. Stevens // J. Org. Chem. — 1949. — Vol. 14, N 6. — P. 962–966.
8. Кукушкин Ю. Н. Реакционная способность координационных соединений. — Л.: Химия, 1987. — 288 с.
9. Бырько В. М. Дитиокарбаматы. — М.: Наука, 1984. — 342 с.

10. Сульфенамиды на основе гексаметиленмина / М. В. Горелик, Т. П. Кононова, М. С. Фельдштейн, И. С. Уракова // Журн. общей химии. — 1964. — Т. 34, вып. 5. — С. 1577–1581.
11. Эйтингон И. И., Стрельникова Н. П. Синтез некоторых 4-морфолин- и 1-пиперидин-карботиосульфендиалкиламидов // Журн. общей химии. — 1960. — Т. 30, вып. 9. — С. 3137–3139.
12. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. CXXXI. The mass spectrometric fragmentation of thiuramdisulfides / J. O. Madsen, S.-O. Lawesson, A. M. Duffield, C. Djerassi // J. Org. Chem. — 1967. — Vol. 32, N 7. — P. 2054–2058.
13. Rao C. N. R., Venkataraghavan R. The C=S stretching frequency and the "N-C=S bands" in the infrared // Spectrochim. Acta. — 1962. — Vol. 18, N 3. — P. 541–547.
14. Jensen K. A., Nielssen P. H. Infrared spectra of thioamides and selenoamides // Acta Chem. Scand. — 1966. — Vol. 20, N 3. — P. 597–629.
15. Daescu C., Bacaloglu R., Ostrogovich G. Infrared spectra of amidic derivatives of carbonic acid. VII. N,N'-tetraalkylthiouram disulfides // Bul. sti. si tehn. Inst. politehn. Timisoara. Ser. chim. — 1973. — Vol. 18, N 2. — P. 121–129.

Г. М. Хитрич, И. И. Сейфуллина, М. В. Хитрич

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра общей химии та полимеров,
вул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ N-ЗАМІЩЕНИХ ТІОКАРБАМОІЛ-N'-ПЕНТАМЕТИЛЕНСУЛЬФЕНАМІДІВ

Резюме

Окислювальною конденсацією відповідних дитіокарбаматів натрію та піперидину отримані тіокарбамоїлсульфенаміди загальної формули $RR'NC(=S)SN(CH_2)_5$, де $R = R' = CH_3, C_2H_5$; $R, R' = (CH_2)_5, (CH_2)_6, (CH_2)_2O(CH_2)_2$. Будова синтезованих сполук доведена методами мас-спектрометрії, ІЧ, УФ, 1H ЯМР спектроскопії. Наведені дані рентгенофазового та термогравіметричного аналізів.

Ключові слова: тіокарбамоїлсульфенамід, дитіокарбамат, піперидин.

G. N. Khitrich, I. I. Seifullina, N. V. Khitrich

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Chemical Faculty, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF N-SUBSTITUTED THIOCARBAMOYL-N'-PENTAMETHYLENESULFENAMIDES

Summary

Thiocarbamoylsulfenamides of general formula $RR'NC(=S)SN(CH_2)_5$, where $R = R' = CH_3, C_2H_5$; $R, R' = (CH_2)_5, (CH_2)_6, (CH_2)_2O(CH_2)_2$ were found to be the products of oxidative condensation reactions of corresponding sodium dithiocarbamates and **piperidine**. The structure of synthesized compounds was confirmed by means of mass-spectrometry, IR, UV, 1H NMR spectroscopy. Crystallographic and thermogravimetric data was cited.

Keywords: thiocarbamoylsulfenamide, dithiocarbamate, **piperidine**.

УДК 547.7/.8

А. А. ЯволовскийФизико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

РЕАКЦИЯ 6-БЕНЗИЛАМИНО-5-НИТРОЗОУРАЦИЛА С ТИОМОЧЕВИНОЙ

Обнаружено, что взаимодействие 6-бензиламино-5-нитрозоурацила с тиомочевинной приводит к образованию 5-иминоизотиоуруниевой соли урацила, с последующей циклизацией в пиримидо[4,5-g]птеридин.

Ключевые слова: пиримидин, урацил, тиомочевина, иминоизотиоуруниевые соединения, пиримидоптеридин.

Образование ковалентной связи азот-сера, в результате взаимодействия нитрозо- и изонитрозосоединений с производными двухвалентной серы до настоящего времени остаётся недостаточно изученным. Теоретический интерес представляет реакция Г. Д. Тиммиса, предложившего способ получения 1,2,5-тиадиазола[3,4-d]пиримидинов сплавлением 5-амино-6-нитрозопиримидинов с тиомочевинной [1]. Нами было установлено, что эта реакция представляет собой ряд последовательных превращений, включающих образование иминоизотиоуруниевых соединений [2–3]. Как показали последующие исследования, дальнейшее направление реакции определяются степенью замещения аминогруппы в положении шесть исходного урацила — если последняя первична, то в зависимости от температуры и кислотности реакционной среды происходит либо гидролиз аминогруппы, с образованием иминоизотиоуруниевой соли барбитуровой кислоты, либо циклизация в 1,2,5-тиадиазола[3,4-d] пиримидин-5,7(4Н,6Н)дион [2]. В то же время, 5-иминоизотиоуруниевые соединения, образованные из урацилов с третичной (морфолиновой) аминогруппой в условиях мягкого щелочного гидролиза превращаются в продукты межмолекулярной конденсации — тио-бис-(5-имино-3-алкил-6-морфолино-2,3,4,5-тетрагидропиримидин-2,4-дионы) [3].

Ещё одно неочевидное превращение наблюдается в случае урацила, содержащего вторичную аминогруппу в соседнем положении с нитрозогруппой.

При взаимодействии 6-бензиламино-3-метил-5-нитрозоурацила (1) и тиомочевины в присутствии кислоты образуется 5-иминоизотиоуруниевая соль (2), которая при температуре выше 60°C трансформируется в пиримидо[4,5-g] птеридин (3).

Экспериментальная часть

Масс-спектр записан на спектрометре МХ 1321 с использованием прямого ввода образца с энергией ионизирующего излучения