

*Н. О. АКИМБАЕВА, Р. Р. ЕРМАГАМБЕТОВ, Б. С. САУРБАЕВА, К. Б. ЕРЖАНОВ*

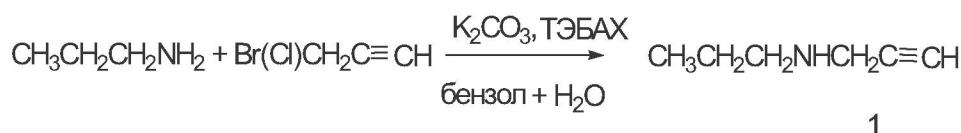
## СИНТЕЗ НОВЫХ ДИТИОКАРБАМАТОВ НА ОСНОВЕ N-(ПРОП-2-ИНИЛ)-N-ПРОПИЛАМИНА

Разработаны оптимальные условия пропаргилирования пропиламина в N-(проп-2-инил)-N-пропиламин. Взаимодействием последнего с сероуглеродом синтезирован N-пропинил-N-пропилдитиокарбамат натрия, на основе которого получены его метил-, пропил- и ацетиловые тиоэфиры.

Синтез новых сероорганических соединений на основе взаимодействия ацтилена и его производных с серой и сернистыми соединениями является перспективным направлением в создании новых практически полезных веществ, материалов и физиологически активных препаратов [1–3]. В этом направлении разработаны разнообразные методы синтеза и процессы [4–10]. В настоящее время создание на основе дешевой серы и ее производных биологически активных веществ для медицины и сельского хозяйства, флотореагентов, ингибиторов коррозии, присадок к ГСМ является актуальной проблемой для Казахстана. В этом направлении нами проводятся

исследования по разработке путей получения новых ацтиленсодержащих дитиокарбаматов [10]. В настоящем сообщении мы описываем условия монопропаргилирования пропиламина и синтеза на его основе дитиокарбамата и его S производных.

При изучении различных условий пропаргилирования пропиламина хлористым и бромистым пропаргилом высокий выход (75%) пропаргиламинопропина (1) получен в условиях межфазного катализа в водно-бензольной среде в присутствии поташа или гидроксида натрия, а также тетраэтилбензиламмонийхlorида (ТЭБАХ) при 40–45 °C.



В ИК спектре пропаргиламина (1) в области валентных колебаний C≡C, C≡C–H и N–H связей имеются полосы поглощения при ν 2103, 3298, 3200 см<sup>-1</sup>, CH<sub>2</sub>- и CH<sub>3</sub>-н 2821–2995 см<sup>-1</sup> (табл. 1), которые подтверждают строение N-пропинил-N-пропиламина (1).

При взаимодействии вторичного пропаргиламина (1) с сероуглеродом лучшие результаты достигнуты (выход 71 %) в среде спирта в присутствии водного раствора гидроксида натрия при комнатной температуре.

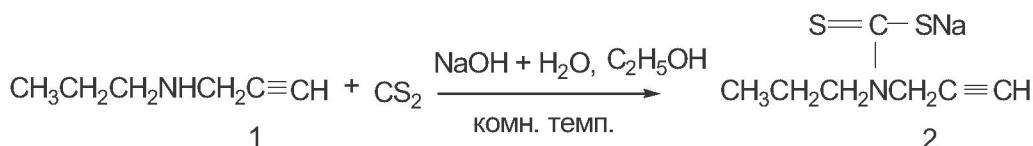
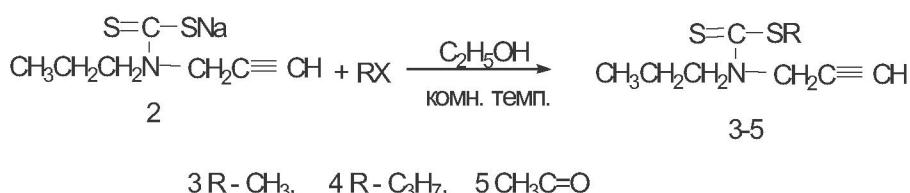


Таблица 1. Данные ИК спектров синтезированных соединений (1–5)

№ п/п	ИК, ν, см <sup>-1</sup> , (CHCl <sub>3</sub> )					
	C≡C	≡C–H	N–H (C=O)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	C=S	C–S
1	2103	3298	3200	2961–2821	–	–
2	2085	3298	–	2974–2850	1225	610, 465
3	2128	3292	–	2961–2849	1231	613,460
4	2156	3294	–	2964–2872	1228	629, 460
5	2122	3289	(1669)	2961–2850	1230	628,459

Строение полученного N-пропинил-N-пропилдитиокарбамата натрия (**2**) подтверждено с помощью ИК спектра, где при  $\nu$  3298 и 2085  $\text{cm}^{-1}$  содержатся валентные колебания C≡C-H, а при  $\nu$  1225 и 610  $\text{cm}^{-1}$  валентные колебания S=C-S групп.



ИК спектры синтезированных соединений, приведенные в табл. 1, подтверждают строение S-замещенных производных дитиокарбами-

Известно [4–7], что тиоэфиры дитиокарбаминовых кислот проявляют широкий спектр биологической активности. В этой связи реакцией дитиокарбаматов (**2**) с йодистым метилом, бромистым пропилем и хлористый ацетилом получены S-метил-, S-пропил- и S-ацетил-N-пропинил-N-пропилдитиокарбаматы (**3-5**).

новой кислоты (**3-5**). Физико-химические характеристики соединений 1–5 приведены в табл. 2.

Таблица 2. Физико-химические данные соединений (1–5)

№ п/п	Выход, %	Т.пл. (Т.кип.), °C/мм.рт.ст	$R_f$	Найдено Вычислено, %					Брутто-формула
				C	H	N	S	Na	
1	75	(89-90/2 мм рт.ст.)	0,18	<u>74,18</u> 76,00	<u>11,40</u> 10,40	<u>14,41</u> 13,70	—	—	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$
2	71	66-69	0,79	<u>43,05</u> 42,01	<u>5,15</u> 6,95	<u>7,17</u> 8,07	<u>32,83</u> 32,21	<u>11,77</u> 10,72	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na}$
3	63	Масло	0,78	<u>51,30</u> 52,38	<u>6,98</u> 6,33	<u>7,47</u> 7,10	<u>34,23</u> 34,03	—	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NS}_2$
4	59	Масло	0,77	<u>53,42</u> 52,40	<u>7,96</u> 7,06	<u>9,92</u> 8,00	<u>31,68</u> 31,83	—	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{S}_2\text{N}$
5	77	Масло	0,42	<u>50,20</u> 50,00	<u>6,08</u> 7,33	<u>6,50</u> 6,32	<u>29,78</u> 28,90	—	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{S}_2\text{NO}$

### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе «Nicolet FTIR 5700» с Фурье преобразователем в таблетках KBr или в тонком слое,  $R_f$  определены на пластинках «Силуфол UV-254», элюент – бензол.

**1. N-(проп-2-инил)-N-пропиламин (1).** В трехгорлую колбу, снабженную обратным ходильником, механической мешалкой и капельной воронкой, поместили растворы 11,68 г (0,2 моль) пропиламина в 10 мл бензола и 27,6 г поташа в 15 мл воды. После 15 мин. перемешивания в реакционную смесь внесли 1 г ТЭБАХ и при температуре 40 °C по каплям добавили 17,82 мл (0,2 моль) бромистого пропаргила. Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч. Органическую часть отделили, водную часть экстрагиро-

вали бензолом (3 раза по 50 мл). Объединенные бензольные экстракты сушили прокаленным поташем, растворители удалили, остаток перегнали в вакууме, получили 14,55 г пропиниламина (1), выход 75 %,  $R_f$  0,77.

**2. N-(проп-2-инил)-N-пропиламинодитиокарбамат натрия (2).** На вышеописанной установке проводили взаимодействие 1 г (0,01 моль) пропаргилпропиламина (1) в 10 мл этанола с 0,78 г (0,01 моль) сероуглерода, растворенного в 10 мл этанола в присутствии 0,41 г (0,01 моль) гидроксида натрия. Реакционную смесь при комнатной температуре перемешивали 3 ч. После удаления растворителя осталась твердая масса, из которой промыванием бензолом получили кристаллический N-(проп-2-инил)-N-пропиламинодитиокарбамат натрия (2), выход 71 %, т.пл. 66–69 °C,  $R_f$  0,79.

**3. Общая методика взаимодействия дитиокарбамата натрия с йодистым метилом, пропилбромидом и ацетилхлоридом.** В реакционную колбу поместили 0,001 моль дитиокарбамата натрия 10 мл этанола и при -5 °C добавили 0,001 моль алкилбромида или ацетилхлорида, затем при комнатной температуре перемешивали 3 ч. Реакционную смесь разложили 50 мл воды и экстрагировали бензолом, бензол удалили, остаток хроматографировали на колонке с оксидом алюминия. Выделили индивидуальные S-метиловый- (3) и S-бутиловый (4) эфиры и S-ацетиловый (5) эфиры N-пропинил-N-пропилдитиокарбаминовых кислот. Аналитические данные приведены в табл. 1.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Быръко В. М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 342 с.
2. Трофимов Б. А., Гусарова Н.К. Ацетилен: Новые возможности классических реакций // Усп. химии. 2007. Т. 76, № 6. С. 550-570.
3. Российский Химический журнал им. Д. И. Менделеева. 2005. Т. 49, № 6. С. 3-118. (номер посвящен химии сероорганических соединений).
4. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Медпрессинформ. 2008. 1206 с.
5. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия и технология. М.: Химия, 1987. 710 с.
6. Кораблев М.В. Производные дитиокарбаминовых

кислот. Химия, токсикология, фармакология и клиническое применение. Минск: Беларусь, 1971. 152 с.

7. Строгонова Л.Т., Большокова С.А., Тужилкова Т.Н., Амосова С.В., Иванова Н.И., Тарасова О.А., Альперт М.Л. Синтез и изучение противолучевой активности дитиокарбаматов // Хим.-фарм. ж. 1990. Т. 24, № 2. С. 143-145.

8. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотационные методы обогащения. М.: Недра, 1981. 321 с.

9. Абрамов А.А., Леонов С.Б., Сорокин М.М. Химия флотационных систем. М.: Недра, 1982. 421 с.

10. Ержанов К.Б., Тусупбаев Н.К., Ермагамбетов Р.Р., Саурбаева Б.С., Курманкулов Н.Б., Акимбаева Н.О., Самыратов А.С., Сычева Е.С. Синтез некоторых ацетиленсодержащих дитиокарбаматов и алифатических сульфидов // Хим. журнал Казахстана. Алматы, 2007. Вып. 16. С. 9-12.

#### Резюме

Пропиламинді пропинилдеп N-(проп-2-инил)-N-пропиламин алудын онтайлы жағдайлары жасалған. Оны күкіртті көміртекпен әрекеттестіру арқылы N-пропинил-N-пропилдитиокарбамат натрий тұзы синтезделген және ол метил-, пропил- және ацетилтиоэфирлерге айналдырылған.

#### Summary

The optimum conditions of propylamine's propargylation have been developed. Sodium N-propynyl-N-propyldithiocarbamate has been synthesized by interaction of propynylaminopropyl with carbon disulphide. Methyl-, propyl- and acetyl-thioethers of N-propynyl-N-propyldithiocarbamate have been synthesized in good yields.