

УДК 547.022

КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ КОМПЛЕКСАМИ КОБАЛЬТА РЕАКЦИИ ПРОПАРГИЛАМИНОВ С ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРОЙ

© 2019 г. А. Г. Ибрагимов, Г. А. Махмудияров*, М. Г. Шайбакова,
Л. М. Халилов, У. М. Джемилев

ФГБУН «Институт нефтехимии и катализа РАН»,
450075, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 141
*e-mail: natali-mnn@mail.ru

Поступила в редакцию 08 июля 2019 г.
После доработки 12 ноября 2019 г.
Принята к публикации 19 ноября 2019 г.

Синтезированы замещенные тиоамиды, тиофены, тирантионы и тиациклобутентионы катализируемой фосфиновыми комплексами кобальта реакцией пропаргиламинов с элементарной серой.

Ключевые слова: катализ, фосфиновые комплексы кобальта, пропаргиламины, элементарная сера, тиофены, тиоамиды, тиациклобутентионы, тирантионы.

DOI: 10.1134/S0514749219120139

Реакции ацетиленов с элементарной серой эффективно проходят с участием катализаторов на основе низковалентных комплексов переходных металлов [1–4] или под действием микроволнового облучения в присутствии КОН [5] с преимущественным образованием винилсульфидов. Ароматические ацетилены реагируют с элементарной серой и амидами в присутствии K_3PO_4 , давая арилтиоамиды [6], а из 4-фенил-3-бутин-2-она, элементарной серы и вторичных аминов синтезированы замещенные тиофены [7]. Взаимодействием (трифторметил)триметилсилана с терминальными ацетиленами и элементарной серой в присутствии KF получены трифторметилтиолированные ацетилены [8].

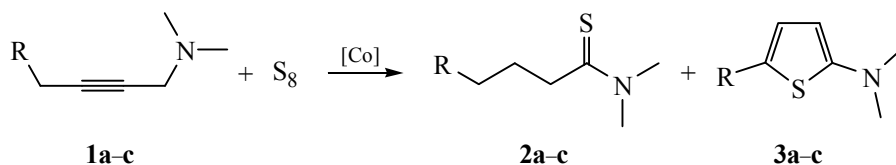
Сераорганические соединения на основе ацетиленов и элементарной серы проявляют биологическую активность [9, 10], широко используются в органическом синтезе [11, 12] и технике [13, 14].

В продолжение исследования каталитических реакций элементарной серы с ацетиленами [1–4], а также с целью разработки новых эффективных методов синтеза тиофенов, тиоамидов, тирантионов, а также тиациклобутентионов различной структуры мы изучили реакцию пропаргиламинов с элементарной серой под действием катализаторов на основе переходных металлов (V, Fe, Ni, Zr, Co).

На примере взаимодействия *N,N*-диметилгепт-2-ин-1-амина (**1a**) с элементарной серой установили, что в ранее разработанных условиях [1–4] образуется смесь тиоамида **2a** и дизамещенного тиофена **3a** (схема 1), общий выход которых зависит от природы катализатора (табл. 1), структуры лиганда (табл. 2), растворителя (табл. 3) и температуры реакции (табл. 4).

В результате проведенных исследований нашли, что наиболее высокий выход продуктов **2a** и **3a**

Схема 1.



R = C₃H₇ (**a**), C₃H₁₁ (**b**), C₇H₁₅ (**c**).

Таблица 1. Влияние природы катализатора на соотношение и общий выход соединений **2a**, **3a** [условия реакции: $[M]-Ph_3P-Et_3Al$ (1:2:4), 130°C, толуол, 6 ч].

[M]	2a:3a	Выход 2a + 3a , %
VO(acac) ₂	1:8	45
Fe(acac) ₂	1:5	44
Ni(acac) ₂	1:15	48
Cr ₂ ZrCl ₂	1:9	58
Co(OAc) ₂	1:10	54
Zr(acac) ₂	1:11	45
Co(acac) ₂	2:1	69
Co(OAc) ₂ /γ-Al ₂ O ₃	0:1	58
–	–	0

может быть достигнут при проведении данной реакции с избытком элементной серы в условиях [пропаргиламин:S₈, 1:4.5 мол % катализатора Co(acac)₂-Ph₃P-Et₃Al (1:2:4), растворитель толуол, температура 130°C, 6 ч] (табл. 1–4). При использовании в качестве катализатора Co(OAc)₂, нанесенного на γ-Al₂O₃ и активированного PPh₃ в сочетании с AlEt₃, взятых в соотношении [Co]:Ph₃P:Et₃Al (1:2:4) в условиях (130°C, толуол, 6 ч), селективно обра-

зуется *N,N*-диметил-*N*-(5-пропилтиен-2-ил)амин (**3a**) с выходом 58% (табл. 1).

Структура соединений **2a** и **3a** доказана методом одно- (¹H, ¹³C) и двумерной гомо- (COSY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР. Так, тиоамидная группа в спектре ЯМР ¹³C соединения **2a** представлена слабополюсным сигналом δ(C=S) 204.2 м.д. и двумя сильнополюсными неэквив-

Таблица 2. Влияние природы лиганда (L_n) на соотношение и общий выход **2a**, **3a** [условия реакции: Co(acac)₂-L_n-Et₃Al (1:2:4), 130°C, толуол, 6 ч].

Лиганд (L _n)	2a:3a	Выход 2a + 3a , %
(PhO) ₃ P	1:1	58
Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PPh ₂	1:1	44
Pu	1:2	37
Ph ₃ P	2:1	69
ДБ-Краун-18	1:4	47

Таблица 3. Влияние природы растворителя на соотношение и общий выход **2a**, **3a** [условия реакции: Co(acac)₂-Ph₃P-Et₃Al (1:2:4), 130°C, 6 ч].

Растворитель	2a:3a	Выход 2a + 3a , %
Толуол	2:1	69
ДМФА	1:1	65
ДМСО	1:2	17
Диоксан	1:1	47
Гексан	2:1	20
Без растворителя	–	–

Таблица 4. Влияние температуры реакции на соотношение и общий выход **2a**, **3a** [Co(acac)₂-Ph₃P-Et₃Al (1:2:4), толуол, 6 ч].

<i>T</i> , °C	2a:3a	Выход 2a + 3a , %
50	–	–
90	1:1	36
100	1:1	65
130	2:1	69
150	2:1	61

валентными сигналами *гем*-диметиламинной группы $\delta(\text{NCH}_3)$ 41.6 и 44.4 м.д. C⁶-алкильная группа определяется характерными сигналами в сильном поле 14.0, 22.4, 28.9, 31.5 (2C), 43.7 м.д., имеющие корреляции с соответствующими протонами в HSQC эксперименте. В эксперименте HMBC присутствует сигнал тиокетогруппы $\delta(\text{C}=\text{S})$ 204.2 м.д., имеющий кросс-пики как с геминальными протонами $\delta(\text{H}_2\text{C}^2)$ 2.67 м.д., так и с вицинальными протонами *N*-диметильных групп $\delta(\text{NCH}_3)$ 3.19 и $\delta(\text{NCH}_3)$ 3.35 м.д. Увеличение длины алкильной цепи в структурах **2b** и **2c** приводит к появлению дополнительных сигналов в спектре ЯМР ¹³C при 29.0 м.д., а также к последовательному увеличению интегральной интенсивности протонов при 1.20–1.40 м.д. на две единицы в области метиленовых групп в спектре ЯМР ¹H.

Для соединения (**3a**) в COSY эксперименте наблюдается сильно связанная АВ система вицинальных протонов $\delta(\text{HC}^3)$ 7.05 м.д. (*J* 5.6 Гц) и $\delta(\text{HC}^4)$ 6.94 м.д. тиофенового цикла, причем последний имеет слабые кросс-пики с α метиленовой группой $\delta(\text{HC}^6)$ 2.77 м.д. пропильного фрагмента молекулы в положении C⁵. Наличие кросс-пика протонов *гем*-диметильной группы $\delta(\text{NMe}_2)$ 2.68 м.д. с сигналом четвертичного атома углерода $\delta(\text{C}^2)$ 148.92 м.д. в эксперименте HMBC подтверждает наличие заместителей в положениях C² и C⁵. На основании спектральных данных полученные сераорганические соединения были идентифицированы как *N,N*-диметилгептантиоамид (**2a**) и *N,N*-диме-

тил-*N*-(5-пропилтиен-2-ил)амин (**3a**). В отличие от известного способа получения тиофенов из двух молекул ацетилен и атома серы [1], разработанный нами метод позволяет синтезировать 2,5-дизамещенные тиофены **3** из одной молекулы пропаргиламина и элементной серы.

Осуществлена реакция *N*¹*N*¹*N*¹⁰*N*¹⁰-тетраметил-2,8-декадиин-1,10-диамина (**4**) с элементной серой [Co(acac)₂-PPh₃-AlEt₃ (1:2:4), 130°C, толуол, 6 ч] с получением *N*-(5-{2-[5-(диметиламино)-тиен-2-ил]-этил}тиен-2-ил)-*N,N*-диметиламина (**5**). В условиях данной реакции тиоамиды не образуются (схема 2).

В спектре ЯМР ¹H и ¹³C соединения **5** имеется интенсивный протонный сигнал, принадлежащий метильным группам, связанным с атомами азота. В слабом поле содержатся сигналы, отвечающие тиофеновому остову молекулы, причем два атома водорода каждого тиофенового кольца представляют собой мультиплет в области 6.82–7.05 м.д. В эксперименте HSQC вышеописанные сигналы коррелируют со слабополярными сигналами атомов углерода $\delta(\text{C}^3$ и C^4 , C^{14} и C^{13}) 120.8 и 120.9 м.д. В эксперименте HMBC наблюдаются кросс-пики сигналов метиленовых протонов при $\delta(\text{CH}_2)$ 3.14 м.д. с резонансами четвертичных углеродных атомов при $\delta(\text{C}^5)$ 130.0 м.д. и $\delta(\text{C}^{10})$ 149.5 м.д., а также с метиновыми атомами углерода при δ 120.8 и 120.9 м.д., подтверждая таким образом положение фрагмента C₂H₄ между двумя тиофеновыми циклами. Наличие кросс-пика протонов *N,N*-диметильной группы

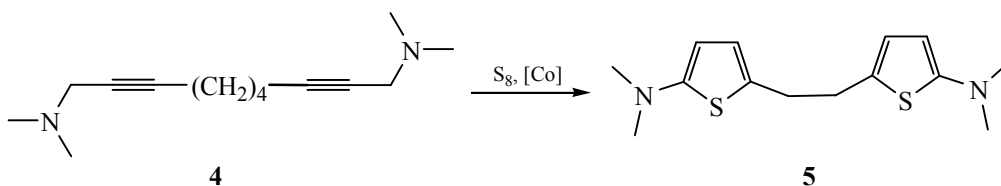
Схема 2.

Схема 3.

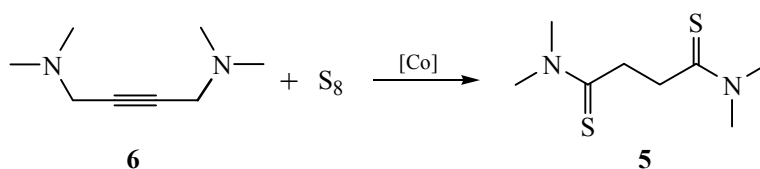
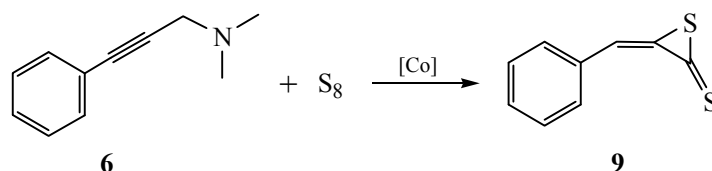


Схема 4.



$\delta(\text{NMe}_2)$ 2.67 м.д. с сигналом четвертичного атома углерода δ_{C} (C^2 и C^{12}) 149.5 м.д. в эксперименте НМВС подтверждает наличие заместителей в положениях C^2 и C^{12} в соединении **5**.

В отличие от $\text{N}^1\text{N}^1\text{N}^{10}\text{N}^{10}$ -тетраметил-2,8-декадиин-1,10-диамина (**4**) $\text{N}^1\text{N}^1\text{N}^4\text{N}^4$ -тетраметилбут-2-ин-1,4-диамин (**6**) вступает в реакцию с 4-х кратным избытком элементарной серы в выбранных условиях $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{---PPh}_3\text{---AlEt}_3$ (1:2:4), 130°C , толуол, 6 ч] с образованием $\text{N}^1\text{N}^1\text{N}^4\text{N}^4$ -тетраметилбутандитиоамида (**7**) с выходом 85% (схема 3). В этих опытах замещенные тиофены не образуются.

При взаимодействии N,N -диметил- N -(3-фенилпропин-2-ил)амина (**8**) с элементарной серой в присутствии катализатора $\text{Co}(\text{acac})_2\text{---PPh}_3\text{---AlEt}_3$ (1:2:4) в условиях (130°C , растворитель – толуол) наблюдается образование 3-бензилидентииран-2-тиона (**9**) с выходом 89% (схема 4).

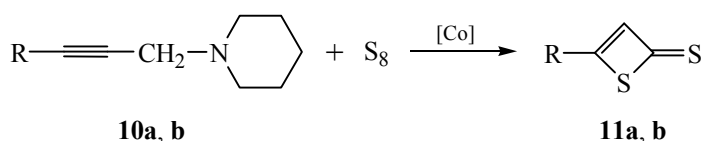
Структура соединения **9** доказана на основании одно- (^1H , ^{13}C) и двумерной гомо- (COSY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, а также хромато-масс-спектрометрии. По данным ГХ-МС масс-спектр соединения **9** содержит молекулярный пик $[\text{M} - \text{H}]^+$ с m/z 177, что соответствует брутто формуле $\text{C}_9\text{H}_6\text{S}_2$. В спектре ЯМР содержатся лишь слабопольные сигналы, отвечающие фенильной группе δ 7.50–7.67 м.д., а также синглетный однопротонный сигнал при двойной связи $\delta(\text{HC}^4)$ 7.46 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C фенильная

группа представлена четырьмя слабопольными сигналами 131.7, 132.16, 126.9 (2С), 129.6 (2С) м.д. с дезэкранированными сигналами двойной связи $\delta(\text{C}^4)$ 135.9 м.д. и $\delta(\text{C}^3)$ 172.8 м.д., а также слабопольным сигналом тиокетонной группы $\delta(\text{C}^2)$ 215.6 м.д. Предлагаемая структура **9** подтверждается двумерными экспериментами ЯМР (COSY, HSQC и HMBC). Так, используя сигнал однозначно определяемого в спектре протона двойной связи $\delta(\text{HC}^4)$ 7.46 м.д. можно легко обнаружить корреляционные пики прямой протон-углеродной связи в HSQC эксперименте с углеродным атомом C^4 , а также геминальные связи с C^3 , C^5 и интенсивный пик вицинальной связи тиокетонного атома углерода с взаимодействующим протоном в эксперименте НМВС. Наличие интенсивной полосы в УФ-спектре при 435 нм свидетельствует о наличии хромофорной группы двойных связей с ароматическим (276, 318 нм) фрагментом молекулы. В ИК спектре тиокетонная группа характеризуется полосой валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1200 cm^{-1} .

Мы нашли, что 1-(3-алкил-2-пропинил)пиперидины **10a, b** [15] вступают в реакцию с элементарной серой под действием катализатора $\text{Co}(\text{acac})_2\text{---Ph}_3\text{P---Et}_3\text{Al}$ (1:2:4) в растворе толуола (130°C , 6 ч) с образованием 4-алкилтиациклобут-3-ен-2-тионов **11a, b** с выходами 65 и 56% соответственно (схема 5).

Масс-спектр соединения (**11a**) содержит молекулярный пик $[\text{M}]^+$ с m/z 158, что соответствует

Схема 5.



$\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ (a), C_5H_{11} (b).

брутто-формуле $C_7H_{10}S_2$. Слабополюный синглет δ_H (HC^3) 6.70 м.д. в протонном спектре имеет слабую корреляцию в COSY эксперименте с алкильными протонами при δ_H (H_2C^6) 2.78 м.д., которые в свою очередь связаны с вицинальными протонами при δ_H (H_2C^7) 1.76–1.78 м.д. бутильного заместителя. В одномерном спектре ЯМР ^{13}C содержится слабополюный сигнал тиокетонной группы δ_C ($C=S$) 223.1 м.д., сопряженная с тризамещенной двойной связью C^3-C^4 [δ_C (C^3) 138.1 и (C^4) 178.1 м.д.].

Таким образом, мы впервые исследовали взаимодействие элементарной серы с пропаргил-аминами различной структуры, катализируемое низковалентными комплексами Co. Обнаружили, что в зависимости от структуры исходных пропаргил-аминов направление каталитического взаимодействия последних с элементарной серой изменяется с образованием тиоамидов, тиофенов, тирантиона или тиациклобутентионов с выходами 40–90%. Механизм образования упомянутых выше сераорганических соединений под действием Co-содержащего катализатора в настоящее время изучается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения **1a–c**, **4**, **6**, **8**, **10a**, **b** получены по методике, описанной в [15–17]. Контроль реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol W-254, проявляли парами йода. Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ на хроматографе Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором, неподвижная фаза SE-30 (5%) на носителе Chromaton N-AW-HMDS (насадочная стальная колонка 2400×3 мм, программирование температуры 50–270°C, 8°C/мин., газ-носитель – гелий). Одномерные спектры ЯМР (1H , ^{13}C и АРТ), гомо- (COSY) и гетеро- (HSQC, HMBC) ядерные эксперименты ЯМР проводились на спектрометре Bruker Avance 400 [100.62 (^{13}C) и 400.13 (1H) МГц], растворитель – $CDCl_3$. ИК спектр снимали на спектрофотометре Specord 75 IR в суспензии в вазелиновом масле с KBr. Хромато-масс-спектральный анализ соединений проводили на приборе Finigan, модель 4021 (стеклянная капиллярная колонка 50000×0.25мм, неподвижная фаза HP-5, газ-носитель – гелий, программирование температуры от 50 до 300°C со скоростью 5 град/мин, температура испарителя 280°C, температура источника ионов 250°C, 70 эВ) и SHIMADZU QP-2010Plus, капиллярная колонка Supelco PTE-5 (30м×0.25мм). Элементный анализ образцов определяли на элементном анализа-

торе фирмы Carlo Erba, модель 1106. Для колоночной хроматографии использовали силикагель SiO_2 .

Общая методика взаимодействия пропаргил-аминов с S_8 . В сосуд Шленка, установленный на магнитной мешалке, в атмосфере аргона вносят 2.5 мл толуола, 0.16 ммоль $Co(acac)_2$ или $(Co(OAc)_2/\gamma-Al_2O_3)$, 0.32 ммоль PPh_3 , при температуре $-5^\circ C$ добавляют 0.64 ммоль $AlEt_3$, перемешивают в течение 10 минут, полученный 3-х компонентный катализатор под аргоном переносят в охлажденный ($\sim 0^\circ C$) автоклав (V 17 cm^3), в который предварительно помещают 3.2 ммоль исходного пропаргил-амина и 12.8 ммоль элементарной серы в 6 мл толуола. Автоклав перемешивают 6 ч при 100–130°C. Продукты реакции экстрагируют диэтиловым эфиром, экстракт пропускают через Al_2O_3 . Растворитель упаривают на роторном испарителе, продукты выделяют с помощью колоночной хроматографии (гексан–этилацетат, 7:3) и идентифицируют с помощью спектральных методов.

***N,N*-Диметилгептантиоамид (2a).** Выход 30%, R_f 0.13 (гексан–этилацетат, 7:3). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.75–0.77 м (3H, CH_3), 1.13–1.17 м (4H, $C^{9,8}H_2$), 1.25–1.27 м (2H, C^7H_2), 1.59–1.61 м (2H, C^6H_2), 2.66–2.67 м (2H, C^5H_2), 3.19–3.21 м (3H, C^4H_3), 3.31–3.35 м (3H, $C^{22}H_3$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.1, 22.4, 28.9, 31.5 (C^6 , C^8), 41.6, 43.7, 44.4, 204.2. Найдено, %: C 62.45; H 10.89; N 8.15; S 18.12. $C_9H_{19}NS$. Вычислено, %: C 62.37; H 11.05; N 8.08; S 18.50. M 173.32.

***N,N*-Диметилнонантиоамид (2b).** Выход 39%, R_f 0.12 (гексан–этилацетат, 7:3). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.86–0.88 м (3H, $C^{11}H_3$), 1.23–1.42 м (8H, $C^{7-10}H_2$), 1.72–1.74 м (2H, C^6H_2), 2.79–2.81 м (2H, C^5H_2), 3.48 с (6H, $C^{4,12}H_3$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.0 (C^{11}), 22.6 (C^{10}), 29.1 (C^9), 29.4 (C^8), 29.6 (C^7), 31.7 (C^6), 41.6 (C^5), 43.8 (C^4), 44.5 (C^{12}), 204.5 (C^2). Найдено, %: C 65.65; H 11.38; N 6.92; S 15.84. $C_{11}H_{23}NS$. Вычислено, %: C 65.61; H 11.51; N 6.96; S 15.92. M 201.37

***N,N*-Диметилундекантиоамид (2c).** Выход 43%, R_f 0.11 (гексан–этилацетат, 7:3). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.88–0.90 м (3H, $C^{12}H_3$), 1.21–1.42 м (12H, $C^{6-11}H_2$), 2.79–2.81 м (2H, C^5H_2), 3.30 с (3H, C^4H_3), 3.48 с (3H, $C^{13}H_3$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.1 (C^{12}), 22.6 (C^{11}), 29.1 (C^{10}), 29.2 (C^9), 29.3 (C^8), 29.4 (C^7), 31.8 (C^6), 41.6 (C^5), 43.9 (C^4), 44.5 (C^{13}), 204.6 (C^2). Найдено, %: C 68.13; H 11.69; N 6.09; S 13.62. $C_{13}H_{27}NS$. Вычислено, %: C 68.05; H 11.86; N 6.11; S 13.98. M 229.43.

***N,N*-Диметил-5-пропил-2-тиофенамин (3а).** Выход 58%, R_f 0.1 (гексан–этилацетат, 7:3). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.03 т (3H, C^{10}H_3 , J 7.2 Гц), 1.71–1.72 м (2H, C^9H_2), 2.68 с (6H, $\text{C}^{7,11}\text{H}_3$), 2.77 т (2H, C^8H_2 , J 8.0 Гц), 6.94 д (1H, C^3H , J 5.6 Гц), 7.05 д (1H, C^4H , J 5.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.1 (C^{10}), 25.6 (C^9), 30.7 (C^8), 45.7 ($\text{C}^{7,11}$), 120.4 (C^3), 120.7 (C^4), 132.0 (C^5), 148.9 (C^2). Найдено, %: С 63.82; Н 8.95; N 8.22; S 18.87. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NS}$. Вычислено, %: С 63.85; Н 8.93; N 8.27; S 18.94. M 169.29.

***N,N*-Диметил-5-пентил-2-тиофенамин (3б).** Выход 59%, R_f 0.09 (гексан–этилацетат, 7:3). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.88 м (3H, C^{12}H_3), 1.41–1.53 м (4H, $\text{C}^{9-10}\text{H}_2$), 1.72–1.73 м (2H, C^8H_2), 2.69 с (6H, $\text{C}^{7,12}\text{H}_3$), 6.77–6.79 м (1H, C^3H), 7.00–7.01 м (1H, C^7H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.2 (C^{11}), 22.3 (C^{10}), 22.5 (C^9), 33.2 (C^8), 36.3 (C^7), 45.1 (C^{12}), 120.3 (C^3), 120.6 (C^4), 135.6 (C^5), 147.5 (C^2). Найдено, %: С 66.85; Н 9.74; N 7.13; S 16.29. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NS}$. Вычислено, %: С 66.95; Н 9.70; N 7.10; S 16.25. M 197.34.

5-Гептил-*N,N*-диметил-2-тиофенамин (3с). Выход 55%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.87–0.89 м (3H, C^{14}H_3), 1.26–1.40 м (6H, $\text{C}^{11-13}\text{H}_2$), 1.66 пентет (2H, C^{10}H_2 , J 7.2 Гц), 2.00–2.01 м (2H, C^9H_2), 2.66 с (6H, $\text{C}^{7,15}\text{H}_3$), 2.76 т (2H, C^8H_2 , J 7.8 Гц), 6.91 д (1H, C^3H , J 5.2 Гц), 7.01 д (1H, C^4H , J 5.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.1, 22.7, 27.2, 29.1, 29.5, 31.4, 31.8, 45.7, 120.4, 120.7, 131.9, 148.7. Найдено, %: С 69.52; Н 10.34; S 14.25; N 6.30. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NS}$. Вычислено, %: С 69.27; Н 10.29; N 6.21; S 14.23.

***N*-(5-{2-[5-(Диметиламино)-тиен-2-ил]этил}-тиен-2-ил)-*N,N*-диметиламин (5).** Выход 83%, R_f 0.16 (гексан–этилацетат, 7:3). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.65–2.69 м (9H, CH_3), 3.13–3.15 м (4H, CH_2), 6.82–6.84 м (2H, CH), 7.03–7.05 м (2H, $\text{C}^{3,13}\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 28.7, 45.6, 120.8, 120.9, 130.0, 149.5. Найдено, %: С 59.84; Н 7.15; N 9.91; S 23.1. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 59.96; Н 7.19; N 9.99; S 22.87.

***N*¹,*N*¹,*N*⁴,*N*⁴-Тетраметилбутандитиоамид (7).** Выход 85%, т.пл. 120–122°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.22 с (4H, CH_2), 3.45 с (12H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 41.08, 41.79, 44.79, 202.1. Найдено, %: С 47.13; Н 7.85; N 13.79; S 31.27. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 47.02; Н 7.89; N 13.71; S 31.38.

3-[(*E*)-Фенилметилен]-2-тирантион (9). Выход 89%, т.пл. 120–122°C, R_f 0.15 (гексан–этилацетат, 7:3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1200 ($\text{C}=\text{S}$). УФ

спектр (CHCl_3), λ_{max} , нм: 276, 318, 435. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.09 т (2H, CH), 7.28 т (1H, CH , наложен с CDCl_3), 7.50–7.67 м (2H, CH), 8.25 с (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 126.9, 129.6, 131.6, 132.2, 135.9, 172.9, 215.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 177 (90) $[\text{M}]^+$, 164 (100) $[\text{M} - \text{CH}]^+$, 91 (89) $[\text{Ph} - \text{CH}_2]^+$, 77 (88) $[\text{Ph}]^+$. Найдено, %: С 60.58; Н 3.48; S 35.83. $\text{C}_9\text{H}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: С 60.63; Н 3.39; S 35.97.

4-Бутил-2*H*-тиете-2-тион (11а). Выход 65%, т.пл. 120–121°C, R_f 0.3 (гексан–этилацетат, 7:3). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.96–0.97 м (3H, C^9H_3), 1.43–1.45 м (2H, C^8H_2), 1.76–1.78 м (2H, C^7H_2), 2.78–2.80 м (2H, C^6H_2), 6.70 с (1H, C^3H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.6 (CH_3), 22.1 (C^8H_2), 32.3 (C^7H_2), 32.4 (C^6H_2), 138.1 (CH), 178.1 (C^4), 223.1 ($\text{C}=\text{S}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 158 (100) $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 53.06; Н 6.43; S 40.61. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{S}_2$. Вычислено, %: С 53.12; Н 6.37; S 40.52.

4-Фенил-2*H*-тиете-2-тион (11б). Выход 56%, R_f 0.25 (гексан–этилацетат, 7:3). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.94–0.96 м (3H, C^{10}H_3), 1.35–1.45 м (4H, $\text{C}^{8,9}\text{H}_2$), 1.67–1.70 м (2H, C^7H_2), 2.17 м (2H, C^6H_2), 6.73 с (1H, C^3H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.6 (CH_3), 22.13 (C^9H_2), 22.44 (C^8H_2), 33.3 (C^7H_2), 33.9 (C^6H_2), 138.1 (C^3H), 178.1 (C^4), 223.1 ($\text{C}=\text{S}$). $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_2$. Найдено, %: С 55.74; Н 6.91; S 37.38. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{S}_2$. Вычислено, %: С 55.76; Н 7.02; S 37.22.

БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования соединений проведены в Центре коллективного пользования «Агидель» при Институте нефтехимии и катализа РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания (АААА-А19-119022290010-9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джемилев У.М., Байбулатова Н.З., Ткаченко Т.К., Кунакова Р.В., Халилов Л.М., Берг А.А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1989**, 3, 655. [Dzhemilev U.M., Baibulatova N.Z., Tkachenko T.K., Kunakova R.V., Khalilov L.M., Berg A.A. *Russ. Chem. Bull.* **1989**, 38, 581.] doi 10.1007/BF00958053

2. Джемилев У.М., Байбулатова Н.З., Кунакова Р.В., Ткаченко Т.К., Толстикова Г.А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1989**, *38*, 1319. [Dzhemilev U.M., Baibulatova N.Z., Kunakova R.V., Tkachenko T.K., Tolstikov G.A. *Russ. Chem. Bull.* **1989**, *38*, 1202.] doi 10.1007/BF00957154
3. Джемилев У.М., Байбулатова Н.З., Ткаченко Т.К., Кунакова Р.В. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1987**, *36*, 1918. [Dzhemilev U.M., Baibulatova N.Z., Tkachenko T.K., Kunakova R.V. *Russ. Chem. Bull.* **1987**, *36*, 1782.] doi 10.1007/BF00960174
4. Джемилев У.М., Байбулатова Н.З., Кунакова Р.В., Ткаченко Т.К., Толстикова Г.А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1990**, *39*, 2040. [Dzhemilev U.M., Baibulatova N.Z., Kunakova R.V., Tkachenko T.K., Tolstikov G.A. *Russ. Chem. Bull.* **1990**, *39*, 1854.] doi 10.1007/BF00958250
5. Гусарова Н.К., Чернышева Н.А., Ясько С.В., Корчевин Н.А., Долгушин Г.В., Трофимов Б.А. *Докл. АН.* **2004**, *399*, 638. [Gusarova N.K., Chernysheva N.A., Yas'ko S.V., Korchevin N.A., Dolgushin G.V., Trofimov B.A. *Dokl. Chem.* **2004**, *399*, 240.] doi 10.1007/s10631-005-0002-9
6. Xu K., Li Z., Cheng F., Zuo Zh., Wang T., Wang M., Liu L. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2228. doi 10.1021/acs.orglett.8b00573
7. Purrello G. *Heterocycles.* **2005**, *65*, 411. doi 10.3987/REV-04-587
8. Chen Ch., Chu L., Qing F.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12454. doi 10.1021/ja305801m
9. Tamaru Yo., Harada T., Iwamoto H., Yoshida Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5221. doi 10.1021/ja00484a059
10. Rong B., Ding L., Yu H., Yang Q., Liu X., Xu D., Li G., Zhao B. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6501. doi 10.1016/j.tetlet.2013.09.081
11. Babudri F., Fiandanese V., Marchese G., Punzi A. *Synlett.* **1994**, 719. doi 10.1055/s-1994-22983
12. Noack A., Hartmann H. *Tetrahedron.* **2002**, *58*, 2137. doi 10.1016/S0040-4020(02)00083-2
13. Ransborg L.K., Albrecht L., Weise Ch.F., Bak J.R., Jorgensen K.A. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 724. doi 10.1021/ol203237r
14. Моисеев А.М., Баленкова Е.С., Ненайденко В.Г. *Усп. хим.* **2006**, *75*, 1139. [Moiseev A.M., Balenkova E.S., Nenajdenko V.G. *Russ. Chem. Rev.* **2006**, *75*, 1015.] doi 10.1070/RC2006v075n12ABEN003660
15. Шайбакова М.Г., Титова И.Г., Махмудияров Г.А., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. *ЖОрХ.* **2010**, *46*, 44. [Shaibakova M.G., Titova I.G., Makhmudiyarov G.A., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 43.] doi 10.1134/S1070428010010021
16. Шайбакова М.Г., Титова И.Г., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. *ЖОрХ.* **2008**, *44*, 1141. [Shaibakova M.G., Titova I.G., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 1126.] doi 10.1134/S1070428008080034
17. Джемилев У.М., Шайбакова М.Г., Махмудияров Г.А., Ибрагимов А.Г., Титова И.Г. Пат. 2408572 (**2010**), РФ. Б.И. **2011**, № 1.

Cobalt Catalyzed Complex Reactions of Propargylamines with Element Sulfur

**A. G. Ibragimov, G. A. Makhmudiyarov*, M. G. Shaibakova,
L. M. Khalilov, and W. M. Dzhemilev**

*Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Sciences,
450075, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Octyabrya 141
e-mail: natali-mnn@mail.ru

Received July 8, 2019; revised November 12, 2019; accepted November 19, 2019

Substituted thioamides, thiophenes, thirantions and thiacyclobutentions catalyzed by phosphine complexes of cobalt by reaction of propargylamines with elemental sulfur were synthesized.

Keywords: catalysis, cobalt phosphine complexes, propargylamines, elemental sulfur, thiophenes, thioamides, thiacyclobutentions, thirantions