УДК 547.496.2;539.26

# СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИКАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ *N*-АЛКИЛ-*N*-{[*O*-АЛКОКСИ(ГИДРОКСИ)ФОСФОРИЛ]-МЕТИЛ}ДИТИОКАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ

© 2020 г. И. И. Мирзаянов<sup>а,\*</sup>, А. Р. Гарифзянов<sup>а</sup>, Д. Р. Исламов<sup>b</sup>, В. Г. Штырлин<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Химический институт имени А. М. Бутлерова Казанского федерального университета, ул. Кремлевская 18, Казань, 420008 Россия

<sup>b</sup> Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, 420088 Россия \*e-mail: ildar4016@mail.ru

e-mail. liaur 4010@mail.ru

Поступило в Редакцию 31 июля 2019 г. После доработки 31 июля 2019 г. Принято к печати 6 августа 2019 г.

Разработана однореакторная методика получения дикалиевых солей *N*-алкил-*N*-{[*O*-алкокси(гидрокси)фосфорил]метил}дитиокарбаминовых кислот. Синтезированы и выделены в индивидуальном виде дикалиевые соли *N*-изопропил-, *N*-бутил- и *N*-циклогексил-*N*-{[гидрокси(*O*-этокси)фосфорил]метил}дитиокарбаминовых кислот и *N*-{[*O*-бутокси(гидрокси)фосфорил]метил}-*N*-(2-метоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты. Для последнего соединения установлена кристаллическая и молекулярная структура.

Ключевые слова: дитиокарбаматы, аминофосфоновые кислоты, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0044460X20030084

Соединения с дитиокарбаматной группой NC(S)SH в молекуле широко используются в аналитической химии как реагенты для экстракционного разделения и фотометрического определения халькофильных элементов, а также в качестве вулканизаторов каучука, инсектофунгицидов [1]. Комплексы дитиокарбаматов природных аминокислот с катионами Mn(II), Cu(II), Fe(II), Au(III), Sn(IV), Pd(II) проявляют канцеростатические и бактерицидные свойства, а также используются при исследовании биохимических процессов с участием оксида азота [2–8].

Из соответствующих аминов и диалкилфосфитов через интермедиаты 1–3 нами синтезированы фосфорорганические производные дитиокарбаматов – дикалия алкил {[*N*-алкил-*N*-(карбодитиоато)амино]метил} фосфонаты **4а**–г с целью исследования их комплексообразующих свойств [9].

Предварительно было установлено, что калиевая соль [(изопропиламино)метил](О-этил)фосфоновой кислоты **3a** в среде водного этанола в присутствии эквимольного количества гидроксида калия на холоду реагирует с сероуглеродом и с высоким выходом образует соль **4a**.

Так как аминофосфоновые кислоты коммерчески недоступны, более рационально синтезировать соединения 4 четырехстадийным способом из первичных аминов, параформальдегида, диалкилфосфита и сероуглерода без выделения интермедиатов 1–3 (схема 1). Тщательное соблюдение стехиометрических соотношений, температурных режимов, контроль полноты протекания отдельных стадий по данным ЯМР <sup>31</sup>Р позволяет получать неочищенные продукты реакции 4 с выходом более 92%. Потери при перекристаллизации не превышают 20%.

Синтезированные соли **4а**–г представляют собой белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, метаноле, этаноле. С катионами меди(II) они образуют окрашенные водорас-



 $R^{2} = Et, R^{1} = i-Pr(a), Bu(6), cyclo-Hex(B); R^{1} = CH_{2}CH_{2}OMe, R^{2} = Bu(r).$ 

творимые координационные соединения  $[CuL_2]^{2-}$ , в электронных спектрах поглощения которых наблюдается интенсивная полоса переноса заряда ( $\lambda = 436$  нм, lg $\epsilon = 4.10$  для комплекса с соединением 46).

Структура соединения **4**г в кристалле была установлена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1, 2). Кристаллическая упаковка соединения **4**г представляет собой слои (0*bc*), образованные ионными взаимодействиями. Слои связаны между собой взаимодействиями С–H···H–C. Метоксигруппа разупорядочена по двум положениям и уточнена с заселенностями 0.84 и 0.16.

Ранее подобные структуры комплексов ионов K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup> с анионом N-карбодитиоато-Lпролина были охарактеризованы методом PCA в работе [10].

Таким образом, предложенная нами однореакторная методика синтеза позволяет получать нейтральные соли *N*-алкил-*N*-{[*O*-алкокси(гидрокси)фосфорил]метил}дитиокарбаминовых кислот из доступных исходных реагентов. Комплексы меди(II) с подобными лигандами – предмет наших дальнейших исследований, включая оценку их противоопухолевой активности.



Рис. 1. Общий вид молекулы соединения 4г в кристалле.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 90 № 3 2020



**Рис. 2.** Фрагмент кристаллической упаковки соединения **4**г (вид вдоль оси *b*).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С и <sup>31</sup>Р зарегистрированы на приборе Bruker AVANCE III 400 с рабочими частотами 400, 100 и 162 МГц соответственно в дейтероацетонитриле CD<sub>3</sub>CN и дейтерированной воде D<sub>2</sub>O. Рентгеноструктурное исследование кристалла C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>K<sub>2</sub>NO<sub>5</sub>PS<sub>2</sub> **4г** проведено на дифрактометре Bruker Kappa APEX II с рентгеновским излучением Мо $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.71073$  Å) при 296(2) К. Использовали программы APEX3 [11], SAINT [12], SADABS (учет поглощения) [13], SHELXT (расшифровка структуры) [14]; структуру уточняли методом наименьших квадратов SHELXL [15] в пакете программ Olex2 [16].

Дикалиевые соли N-алкил-N-{[O-алкокси-(гидрокси)фосфорил]метил}дитиокарбаминовых кислот. Смесь 0.1 моль соответствующего первичного амина и 3.06 г (0.102 моль) параформальдегида в 50 мл смеси толуол-гексан (5:1) перемешивали при 50°С 1 ч до растворения параформальдегида, затем кипятили с насадкой Дина-Старка до прекращения выделения воды (1.8 мл). К полученному раствору триазинана 1 добавляли 0.1 моль соответствующего диалкилфосфита и кипятили смесь до исчезновения в спектре ЯМР 31Р реакционной смеси сигнала диалкилфосфита в области 7 м. д. Растворитель удаляли в вакууме, полученный алкиламинометилфосфонат 2 растворяли в 20 мл этанола, добавляли 6.0 г гидроксида калия, 2 мл воды и кипятили 4 ч до завершения реакции гидролиза (исчезновение в спектре ЯМР <sup>31</sup>Р сигнала алкиламинометилфосфоната 2 при 18-20 м. д.), затем удаляли этанол в вакууме. Смесь охлаждали с помощью ледяной бани, добавляли 6.0 г КОН, 40 мл воды, при температуре не выше 10°С и перемешивании в течение 1 ч, затем добавляли 6.54 мл (0.11 моль) свежеперегнанного сероуглерода и перемешивали еще 4 ч при комнатной температуре. Воду и легколетучие вещества удаляли при пониженном давлении, остаток сушили в вакуум-эксикаторе над прокаленным CaCl<sub>2</sub>. Продукт перекристаллизовывали из смеси 1,4-диоксан-этанол (4а, б, г) или этанола (4в) и сушили в вакуумном сушильном шкафу при 60°С (5 мм рт. ст.)

Дикалия этил{[изопропил(карбодитиоато)амино]метил}фосфонат (4а). Выход 27.01 г (81%), белое кристаллическое вещество, т. разл. 197°С (диоксан–этанол). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (D<sub>2</sub>O),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.91 д (6Н, С<u>Н</u><sub>3</sub>CH, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.9 Гц), 0.93 м (3Н, С<u>Н</u><sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.67 д. т (2Н, ОС<u>Н</u><sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub> = 14.0, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.1 Гц), 4.14 д (2Н, РСН<sub>2</sub>N, <sup>2</sup>*J*<sub>HP</sub> = 13.4 Гц), 5.53 септет (1Н, СН<sub>3</sub>С<u>Н</u>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.7 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С{<sup>1</sup>H} (D<sub>2</sub>O),  $\delta_{\rm C}$ , м. д. (*J*, Гц): 16.0 д (<u>СН</u><sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 6.3 Гц), 19.2 (<u>СН</u><sub>3</sub>CH), 46.3 д (РСН<sub>2</sub>N, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 148.7 Гц), 55.0 (СН<sub>3</sub><u>C</u>H), 60.9 д (РОСН<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 5.9 Гц), 208.9 (СSSК). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р{<sup>1</sup>H} (D<sub>2</sub>O):  $\delta_{\rm P}$  18.3 м. д. Найдено К, %: 23.53. С<sub>7</sub>Н<sub>14</sub>K<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>. Вычислено К, %: 23.45.

этил{[бутил(карбодитиоато)ами-Дикалия но]метил}фосфонат (4б). Выход 26.76 г (77%), белое кристаллическое вещество, т. разл. 195°С (диоксан-этанол). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (D<sub>2</sub>O), δ, м. д.  $(J, \Gamma \mathfrak{U})$ : 0.83 т (3H, C<u>H</u><sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,  ${}^{3}J_{\rm HH} = 7.4$  Г $\mathfrak{U}$ ), 1.15 т (3H, C<u>H</u><sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.1 Гц), 1.18–1.27 м (2H, CH<sub>3</sub>C<u>H</u><sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.56–1.64 м (2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<u>H</u><sub>2</sub>), 3.83–3.90 м (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.09 т (2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N,  ${}^{3}J_{\text{HH}} = 7.1$  Гц), 4.53 д (2H, PCH<sub>2</sub>N,  ${}^{2}J_{\text{HP}} = 12.3$  Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С{<sup>1</sup>H} (D<sub>2</sub>O),  $\delta_{C}$ , м. д. (*J*, Гц): 13.2 (<u>CH</u><sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 16.2 д (<u>CH</u><sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O,  ${}^{3}J_{CP} = 5.8$  Гц), 19.5 (СН<sub>3</sub><u>СН</u><sub>2</sub>СН<sub>2</sub>), 27.5 (СН<sub>3</sub>СН<sub>2</sub><u>СН</u><sub>2</sub>), 59.3 д (РСН<sub>2</sub>N, <sup>1</sup>*J*<sub>СР</sub> = 144.6 Гц), 53.7 (СН<sub>2</sub><u>СН</u><sub>2</sub>N), 61.6 д  $(OCH_2CH_3, {}^2J_{CP} = 5.7 \ \Gamma$ ц), 208.9 (CSSK). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р{<sup>1</sup>H} (D<sub>2</sub>O): б<sub>Р</sub> 17.5 м. д. Найдено К, %: 22.41. С<sub>8</sub>H<sub>16</sub>K<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>. Вычислено К, %: 22.50.

Дикалия этил{[(карбодитиоато)циклогексиламино]метил}фосфонат (4в). Выход 31.37 г (84%), белое кристаллическое вещество, т. разл. 213°С (этанол). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (D<sub>2</sub>O), δ, м. д. (J, Гц): 0.78–1.06 м (5H, C<u>H</u><sup>a</sup>H<sup>e</sup>), 0.92 т (3H, C<u>H</u><sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup>*J*<sub>НН</sub> = 7.1 Гц), 1.16–1.58 м (5Н, СН*а*<u>Н</u>*е*), 3.65 д. т  $(2H, OCH_2CH_3, {}^{3}J_{HP} = 14.2, {}^{3}J_{HH} = 7.0$  Гц), 4.17 д (2H, PCH<sub>2</sub>N,  ${}^{2}J_{HP} = 10.8$  Гц), 5.14 м (1H, cyclo-С<sup>1</sup>Н). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С{<sup>1</sup>H} (D<sub>2</sub>O),  $\delta_{C}$ , м. д. (*J*, Гц): 16.1 д (<u>CH</u><sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O,  ${}^{3}J_{CP} = 6.1$  Гц), 25.0 (*cyclo*-C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>, cyclo-C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 25.5 (cyclo-C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>, cyclo-C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>), 29.9  $(cyclo-C^{4}H_{2}), 47.2$ д (РСH<sub>2</sub>N,  $^{1}J_{CP} = 148.4$  Гц), 60.9 д (POCH<sub>2</sub>,  ${}^{2}J_{CP} = 5.7 \text{ }\Gamma\text{u}$ ), 63.5 (cyclo-C<sup>1</sup>H), 208.7 (CSSK). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р{<sup>1</sup>H} (D<sub>2</sub>O):  $\delta_{\rm P}$  18.2 м. д. Найдено К, %: 20.82. С<sub>10</sub>Н<sub>18</sub>К<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>. Вычислено K, %: 20.93.

Дикалия бутил{[(карбодитиоато)(2-метоксиэтил)амино]метил}фосфонат (4г). Выход 28.31 г (75%), белое кристаллическое вещество, т. разл. 177°С (диоксан–этанол). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN),  $\delta$ , м. д.: 0.89 м (<u>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)</u>, 1.34 м (CH<sub>3</sub><u>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)</u>,

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 90 № 3 2020

1.56 м (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.38 с (CH<sub>3</sub>O), 3.82 м (POCH<sub>2</sub>), 4.37 м (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 4.65 м (O<u>CH</u><sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 4.75 м (PCH<sub>2</sub>N). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN),  $\delta_{\rm C}$ , м. д. (*J*, Гц): 13.6 (<u>CH</u><sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 19.1 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 33.1 с (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><u>CH</u><sub>2</sub>), 51.7 д (PCH<sub>2</sub>N, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 143.4 Гц), 52.3 (OCH<sub>2</sub><u>CH</u><sub>2</sub>N), 58.5 (O<u>CH</u><sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 64.6 д (POCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 6.2 Гц), 69.9 (CH<sub>3</sub>O), 212.5 (CSSK). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta_{\rm P}$ 16.8 м. д. Найдено К, %: 20.80. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>K<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>. Вычислено К, %: 20.71.

Диэтил[(изопропиламино)метил]фосфонат (2а) синтезировали по методике [17]. Выход 19.04 г (91%) бесцветная маслянистая жидкость, т. кип. 57°С ( $3.7 \times 10^{-3}$  мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4321. ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (J, Гц): 0.94 д (6H, CH<sub>3</sub>CH, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 6.5 Гц), 1.27 т (6H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.0 Гц), 2.95 д (2H, PCH<sub>2</sub>N, <sup>2</sup> $J_{HP}$  = 11.3 Гц), 3.44 септет (1H, CH<sub>3</sub>CH, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 6.5 Гц), 4.10 д. т (1H, CH<sub>3</sub>CH, <sup>3</sup> $J_{HP}$  = 12.1, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.0 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{C}$ , м. д. (J, Гц): 16.4 д (<u>CH</u><sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup> $J_{CP}$  = 6.2 Гц), 17.4 (<u>CH</u><sub>3</sub>CH), 46.2 д (PCH<sub>2</sub>N, <sup>1</sup> $J_{CP}$  = 165.4 Гц), 52.0 д (POCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup> $J_{CP}$  = 11.3 Гц), 62.0 д (CH<sub>3</sub><u>CH</u>, <sup>3</sup> $J_{CP}$  = 6.7 Гц). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{P}$  25.2 м. д.

Калия этил[(изопропиламино)метил]фосфонат (За). Выход 17.56 г (88%), белый гигроскопичный порошок. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.97 д (6H, С<u>H</u><sub>3</sub>CH, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.4 Гц), 1.18 т (3H, С<u>H</u><sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.1 Гц), 2.68 д (2H, PCH<sub>2</sub>N, <sup>2</sup>*J*<sub>HP</sub> = 13.4 Гц), 2.80 септепт (1H, CH<sub>3</sub>C<u>H</u>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.3 Гц), 3.84 д. т (2H, OC<u>H</u><sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub> = 14.2, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.1 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (D<sub>2</sub>O),  $\delta_{C}$ , м. д. (*J*, Гц): 15.9 д (<u>CH</u><sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup>*J*<sub>CP</sub> = 5.9 Гц), 20.9 (<u>CH</u><sub>3</sub>CH), 42.0 д (PCH<sub>2</sub>N, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 142.8 Гц), 49.4 д (POCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub> = 12.8 Гц), 60.8 (CH<sub>3</sub><u>CH</u>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>Р {<sup>1</sup>H} (D<sub>2</sub>O):  $\delta_{P}$  22.4 м. д. Найдено K, %: 18.08. C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>KNO<sub>3</sub>P. Вычислено K, %: 17.83.

  $2\sigma(I)$ ], максимальная остаточная электронная плотность 0.25 (-0.36)  $e/Å^3$ . Кристаллографические данные депонированы в Кембриджский банк рентгеноструктурных данных (ССDC 1942246).

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-33-20072).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бырько В. М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 342 с.
- Bai Z., Zhang J., Zhang Q., Zhang T., Li J., Zhao Q., Wang Z., He D., Cheng J., Zhang J., Liu B. // Eur. J. Med. Chem. 2018. Vol. 159. P. 339. doi 10.1016/j. ejmech.2018.10.004
- Criado J. J., Lopez-Arias J. A., Macias B., Fernandez-Lago L. R., Salas J. M. // Inorg. Chim. Acta. 1992. Vol. 193. N 2. P. 229. doi 10.1016/s0020-1693(00)80357-6
- Pustelny K., Bielanska J., Plonka P.M., Rosen G.M., Elas M. // Nitric Oxide. 2007. Vol. 16. N 2. P. 202. doi 10.1016/j.niox.2006.10.002
- Dennis K.E., Valentine W.M. // Chem. Res. Toxicol. 2015. Vol. 28. N 4. P. 682. doi 10.1021/tx500450x
- Valentine H.L., Viquez O.M., Amarnath K., Amarnath V., Zyskowski J., Kassa E.N., Valentine W.M. // Chem. Res. Toxicol. 2009. Vol. 22. N 1. P. 218. doi 10.1021/ tx8003714
- Srivastava A. K. // J. Indian Chem. Soc. 2009. Vol. 86. N 3. P. 281.
- Giovagnini L., Sitran S., Montopoli M., Caparrotta L., Corsini M., Rosani C., Zanello P., Dou Q.P., Fregona D. // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47. N 14. P. 6336. doi 10.1021/ ic800404e
- Аксенин Н.С., Бухаров М.С., Гарифзянов А.Р., Серов Н.Ю., Гилязетдинов Э.М., Мирзаянов И.И., Штырлин В.Г. // Сб. матер. XIII Всероссийской молодежной научно-инновационной школы «Математика и математическое моделирование». Саров, 2019. С. 239.

- Tlahuext H., Rosas-Valdéz E., López-Cardoso M., Román-Bravo P., Vargas-Pineda G., Montiel-Palma V., Cotero-Villegas A.M., Pérez-Redondo M.C., Cea-Olivares R. // J. Mol. Struct. 2018. Vol. 1169. P. 68. doi 10.1016/j.molstruc.2018.05.029
- Bruker. APEX3 Crystallography software Suite, Bruker AXS, Inc., Madison, WI, USA, 2016.
- Bruker. SAINT. Crystallography software Suite, Bruker AXS, Inc., Madison, WI, USA, 2016.
- Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalk D.J. // Appl. Crystallogr. 2015. Vol. 48. P. 3. doi 10.1107/ S1600576714022985

- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71.
  P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2008. Vol. 64.
  P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
- Захаров С.В., Нуриазданова Г.К., Гарифзянов А.Р., Галкин В.И., Черкасов Р.А. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 6. С. 873; Zakharov S.V., Nuriazdanova G.Kh., Garifzyanov A.R., Galkin V. I., and Cherkasov R.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2004. Vol. 74. N 6. P. 873. doi 10.1023/B:RUGC.0000042422.61124.b3

## Synthesis and Crystal Structure of Dipotassium Salts of N-Alkyl-N-{[O-alkoxy(hydroxy)phosphoryl]methyl}ditiocarbamic Acids

### I. I. Mirzayanov<sup>a,\*</sup>, A. R. Garifzyanov<sup>a</sup>, D. R. Islamov<sup>b</sup>, and V. G. Shtyrlin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia <sup>b</sup>A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420088 Russia \*e-mail: ildar4016@mail.ru

Received July 31, 2019; revised July 31, 2019; accepted August 6, 2019

A one-pot method was developed for the synthesis of dipotassium salts of *N*-alkyl-*N*-{[*O*-alkoxy(hydroxy)-phosphoryl]methyl} dithiocarbamic acids. Dipotassium salts of *N*-isopropyl-, *N*-butyl- and *N*-cyclo-hexyl-*N*-{[hydroxy(*O*-ethoxy)phosphoryl]methyl} dithiocarbamic acids and *N*-{[*O*-butoxy(hydroxy)phosphoryl]methyl}-*N*-(2-methoxyethyl)dithiocarbamic acid were synthesized and isolated individually. A crystalline and molecular structure was established for the latter compound.

Keywords: dithiocarbamates, aminophosphonic acids, crystal structure