

СИНТЕЗ *N,N'*-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ДИТИООКСАМИДОВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ РЕАКЦИЕЙ ВИЛЬГЕРОДТА–КИНДЛЕРА

© 2020 г. Т. Н. Пономарёва^а, Е. В. Елисеенков^б, А. А. Петров^б, *, В. П. Боярский^б

^а ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»,
190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр. 26

^б ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9

*e-mail: aap1947@yandex.ru

Поступила в редакцию 20 января 2020 г.

После доработки 06 февраля 2020 г.

Принята к публикации 09 февраля 2020 г.

Оптимизированы условия реакции тетрахлорэтилена с серой и аминами (модифицированная реакция Вильгеродта–Киндлера). Реакция тетрахлорэтилена с серой и основными первичными и вторичными аминами алифатического ряда в диметилформамиде в мягких условиях приводит к *N,N'*-дизамещенным дитиооксамидам с выходами 30–70% при 100% конверсии тетрахлорэтилена.

Ключевые слова: тетрахлорэтилен, *N,N'*-дизамещенные дитиооксамиды, реакция Вильгеродта–Киндлера.

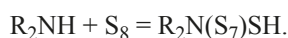
DOI: 10.31857/S0514749220050092

Дитиооксамид и его *N*- и *N,N'*-дизамещенные широко используются в различных областях химии [1], в частности, в качестве бинуклеофильных лигандов для получения комплексов с металлами и аналитических реагентов для обнаружения и количественного определения металлов [2–4], в качестве билдинг-блоков в синтезе гетероциклов [5, 6]. Среди производных дитиооксамидов найдены вещества с антибактериальной активностью [7], галогенидные комплексы сурьмы(III) с *N,N'*-дициклогексилдитиооксамидом обладают цитостатической активностью [8]. Наличие двух «мягких» атомов серы наряду с «жесткими» атомами азота в тиоамидной части делает эти молекулы мощными лигандами в координационной химии [9].

Основными методами синтеза дитиооксамидов являются: тионирование амидов пентасульфидом фосфора или реагентом Лавессона [10, 11], реакция первичных алифатических аминов с дитиоок-

самидом [11, 12], реакция Вильгеродта–Киндлера с глиоксалем, серой и аминами [13], а также модифицированная реакция Вильгеродта–Киндлера (длительное кипячение смеси полихлорэтиленов (или полихлорэтанов) с серой и амином в органических растворителях (углеводородах, спиртах) [14, 15]. Метод тионирования амидов пентасульфидом фосфора является двухстадийным – требует предварительного синтеза соответствующих оксаламидов и приводит к невысоким выходам конечных продуктов. Реакция переамидирования дитиооксамида не является универсальным методом, поскольку пригодна только для первичных алифатических аминов, кроме того, в качестве побочных продуктов реакции образуются амидины и происходит выделение сероводорода. Недостатком модифицированной реакции Вильгеродта–Киндлера является проведение ее при высокой температуре (> 100°C) в течение длительного времени (более 20 ч) с использованием избытка серы и амина.

В то же время в литературе описаны исследования по оптимизации классической реакции Вильгеродта–Киндлера с ароматическими альдегидами и кетонами [16, 17]. В ряде работ [18–21] отмечали существенное ускорение реакции при использовании диметилформаида (ДМФА). Хотя полный детальный механизм этой реакции до сих пор остаётся неизвестным, отдельные его стадии представляются весьма обоснованными. На первой стадии элементарная сера (S_8) взаимодействует с амином (R_2NH) по нескольким параллельным реакциям, в том числе, по реакции с образованием аминотиола – потенциального *S*-нуклеофила [22]:



Целью настоящей работы является оптимизация условий проведения реакции тетрахлорэтилена, серы и аминов различного строения в ДМФА (модифицированная реакция Вильгеродта–Киндлера) (схема 1).

Оптимизацию условий проведения процесса первоначально проводили на примере реакции тетрахлорэтилена с серой и циклогексиламинем в ДМФА (для сопоставления полученных нами данных с литературными) Реакцию проводили при нагревании перемешиванием отмеренных количеств реагентов в пробирке с завинчивающейся крышкой, внутреннего стандарта для ГЖХ (*n*-нонан или хлорбензол) и растворителя (ДМФА). Соотношение тетрахлорэтилена, серы и амина составляло 1:3:8 {избыток серы (1.5) и амина (1.3) обычно используют в реакциях Вильгеродта–Киндлера ввиду образования побочных продуктов [14, 15, 23, 24]}. При этом 4 моля амина необходимы для связывания 4 молей HCl .

При проведении реакции в течение 1.5 ч при $60^\circ C$ конверсия тетрахлорэтилена составила 36% (опыт 1), а за 5.5 ч при $100^\circ C$ – 99% (опыт 2), т.е. тетрахлорэтилен реагирует практически полно-

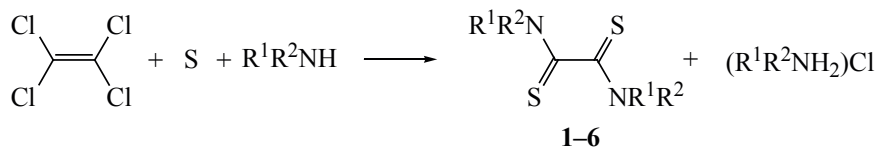
стью. Найденные условия проведения реакции являются более мягкими по сравнению с литературными ($100\text{--}110^\circ C$, 30 ч в толуоле) [15].

С целью выделения продукта реакции в аналогичных условиях была проведена препаративная реакция с 10 ммоль тетрахлорэтилена. Масса полученного сырого соединения **1** составила 1670 мг (89%), после перекристаллизации из пропан-2-ола выход составил 1433 мг (77%), т.пл. $150\text{--}151^\circ C$ (лит. $151\text{--}152^\circ C$ [15]). Полученное соединение далее анализировали методами масс-спектрометрии высокого разрешения (ESI-MS), а также спектроскопии ядерно-магнитного резонанса на ядрах 1H и ^{13}C .

В области отрицательных ионов самый большой пик имеет m/z 283.1310, а в области положительных ионов – 307.1272, что подтверждает брутто-формулу анализируемого продукта реакции (см. экспериментальную часть). В спектре ЯМР ^{13}C наблюдается 5 сигналов, соответствующих 5 неэквивалентным атомам углерода в молекуле анализируемого вещества. Слабополюный сигнал с химическим сдвигом 182.97 м.д. соответствует атому углерода в группе $C=S$. Сигнал при 55.77 м.д. – атому углерода в циклогексановом кольце, связанном с электроотрицательным атомом азота. Три сигнала в сильном поле соответствуют трём неэквивалентным атомам углерода циклогексанового кольца. В спектре ЯМР 1H слабополюный синглет при 10.37 м.д. (интенсивность 2H) соответствует протонам, связанным с атомами азота в тиоамидных группах, мультиплет в области 4.26 м.д. (2H) относится к протонам фрагмента $C-N$, связанным с атомом азота. В сильном поле имеется 5 групп мультиплетов (20 H), соответствующих протонам двух циклогексановых колец.

Таким образом, в присутствии ДМФА рассматриваемая реакция протекает с образованием желаемого замещенного дитиооксиамида **1** и ускоря-

Схема 1.



$R^1 = H, R^2 = C_6H_{11}$ (**1**), $CH_3OCH_2CH_2$ (**2**), Ph (**6**); $R^1 + R^2 = (CH_2)_5$ (**3**), $CH_2CH_2OCH_2CH_2$ (**4**); $R^1 = R^2 = n\text{-Bu}$ (**5**).

Таблица 1. Конверсия тетрахлорэтилена в реакции с серой и аминами в ДМФА при варьировании температуры и времени реакции.

№ опыта	Амин	pK_a	Время реакции, ч	Температура, °С	Конверсия C_2Cl_4 , %
3	Циклогексиламин	10.63	5.5	100	99
4	Циклогексиламин	10.63	1.5	60	37
5	2-Метоксиэтиламин	9.89	5.5	100	100
6	2-Метоксиэтиламин	9.89	2.0	100	99
7	2-Метоксиэтиламин	9.89	71	28	90
8	Дибутиламин	11.31	5.5	100	95
9	Пиперидин	11.24	1.5	75	88
10	Пиперидин	11.24	1.5	60	59
11	Пиперидин	11.24	71	28	67
12	Морфолин	8.49	2.2	100	81
13	Морфолин	8.49	1.5	75	50
14	Морфолин	8.49	1.5	60	22
15	Анилин	4.60	5.5	100	0

ется примерно в 5 раз по сравнению с описанной в литературе реакцией в толуоле [15].

Далее мы изучали реакции с первичными алифатическими аминами – 2-метоксиэтиламин, вторичными алифатическими аминами – пиперидином, морфолином, дибутиламином и ароматическим амином – анилином. Полученные данные представлены в табл. 1.

Оказалось, что пиперидин оказался более активным реагентом в рассматриваемых реакциях по сравнению с циклогексиламин. Высокая конверсия тетрахлорэтилена в реакции с пиперидином достигается в более мягких условиях, чем в реакции с циклогексиламин – уменьшается и время проведения реакции, и температура. Для циклогексиламина конверсия тетрахлорэтилена 99% достигалась за 5.5 ч при 100°C (опыт 3), а для пиперидина конверсия 88% за 1.5 ч при 75°C (опыт 9).

При сопоставлении реакционной способности аминов в реакциях тетрахлорэтилена с серой и аминами с их основностью оказалось, что на качественном уровне выполняется простое соотношение между конверсией тетрахлорэтилена и основностью амина: чем выше основность амина, тем больше конверсия субстрата при идентичных условиях проведения процесса. Так, например, в большинстве опытов с морфолином (pK_a 8.46) конверсия тетрахлорэтилена ниже, чем с пиперидином (pK_a 11.22) (табл. 1).

Строение соединений **2–4** установлено на основании данных ЯМР 1H и ^{13}C и метода масс-спектрометрии высокого разрешения (ESI-MS). Строение соединения **5** доказано методом масс-спектрометрии высокого разрешения (ESI-MS). В спектрах ЯМР 1H и ^{13}C соединения **4** все сигналы протонов и атомов углерода удвоены по интеграль-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 56 № 5 2020

ной интенсивности. В спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются сигналы атома углерода группы $\text{C}=\text{S}$ при 192.35 м.д. и три сигнала атомов углерода морфолинового кольца, принадлежащие соответственно атомам углерода CH_2OCH_2 при 66.15 м.д. и атомам углерода CH_2NCH_2 при 52.02 и 47.68 м.д. (являющиеся магнитно-неэквивалентными по причине частичной двоевязанности связи $\text{C}-\text{N}$). Атомы углерода CH_2NCH_2 морфолинового кольца в *цис*- и *транс*-положениях по отношению к группе $\text{C}=\text{S}$ вследствие анизотропии имеют значительную разницу химических сдвигов.

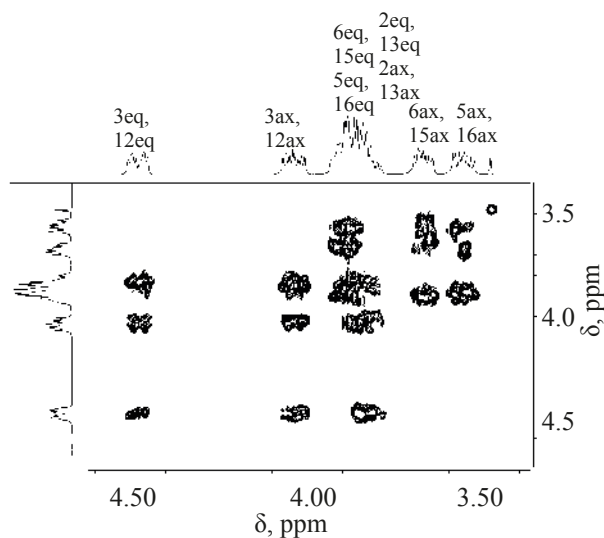
В спектре ЯМР ^1H соединения **4** наблюдаются 5 групп сигналов протонов морфолинового кольца при 4.47 д.т. (2H), 4.04 д.д. (2H), 3.87 м (8H), 3.67 д.д.д (2H) и 3.57 д.д.д (2H) м.д. Отнесение сигналов в спектре сделано на основании спектра HSQC, в котором наблюдаются кросс-пики C^2 66.15/3.87 (4H^2 , 2H^6), C^2 66.15/3.67 (2H^6), C^5 52.02/3.87 (2H^5), C^5 52.02/3.57 (2H^5), C^6 47.68/4.47 (2H^3), C^6 47.68/4.04 (2H^3). Кросс-пики в спектре COSY дают возможность однозначного отнесения всех вицинальных протонов к аксиальным и экваториальным: 3.57 м (2H , H_{ax}^5), 3.67 м (2H , H_{ax}^6), 3.87 м [8H (2H_{ax}^2 , 2H_{eq}^2 , 2H_{eq}^5 , 2H_{eq}^6)], 4.04 м (2H , H_{ax}^3), 4.47 д.т (2H , H_{eq}^3) (см. рисунок). Если обратить внимание на наборы констант всех неперекрывающихся сигналов, а также на их сумму, то можно заключить, что их мультиплетная структура одинаковая (д.д.д.), но набор величин констант для самого слабopольного из них чуть меньше (в сумме примерно на 3–4 Гц) по сравнению со всеми остальными тремя. Следовательно, он является преимущественно экваториальный, а остальные преимущественно аксиальные. Термин «преимущественно» используется здесь для указания на время жизни этого протона в экваториальном или аксиальном состоянии. Такая терминология условна, поскольку в морфолиновых кольцах происходит быстрый в шкале времени ЯМР конформационный обмен типа *кресло-кресло*, и все вицинальные константы усреднены. Величины констант четырёх неперекрывающихся сигналов не могут быть установлены простым измерением расстояний между компонентами этих сигналов, поскольку перекрывающиеся сигналы восьми протонов в области 3.8 м.д. образуют сильно связанные системы, которые искажают мультиплетность всех

других неперекрывающихся сигналов (спиновая система типа *ABX*).

В случае слабоосновного амина – анилина ($\text{p}K_a$ 4.60) за 5.5 ч при 100°C конверсия составила менее 0.05%. Литературные данные для классической реакции Вильгеродта–Киндлера с карбонильными соединениями, например, с бензальдегидом, также свидетельствуют об инертности анилина в типичных условиях процесса [19].

При рассматриваемом способе реакции тетрахлорэтилена с серой и амином в присутствии ДМФА смесь, как правило, гетерогенна. Растворимость серы в ДМФА при 25°C не превышает 0.191 масс % [25]. По мере протекания реакции количество серы уменьшается, и из реакционной смеси постепенно выпадает замещенный дитиооксамид. Особенно низкой растворимостью обладает высокоплавкий 1,2-диморфолиэтан-1,2-дитион (**4**).

Мы попытались провести реакцию в гомогенных условиях, используя для растворения серы смеси органический растворитель/ДМФА. С учетом очень низкой растворимости серы в большинстве органических растворителей для проведения опытов были выбраны циклогексан, диоксан и бензол. Были приготовлены насыщенные растворы серы в указанных растворителях. Рассчитанное количество исходной реакционной смеси тетрахлорэтилена (с внутренним стандартом), амина и ДМФА добавляли к насыщенному



Фрагмент спектра COSY соединения **4**.

Таблица 2. Конверсия тетрахлорэтилена в реакциях с аминами и растворенной серой.

№ опыта	Соразтворитель	Амин	Температура, °С	Время, ч	Конверсия C ₂ Cl ₄ , %
16	Циклогексан	Пиперидин	75	22.5	47
17	Циклогексан	Морфолин	75	22.5	30
18	Диоксан	Пиперидин	60	25	23
19	Диоксан	Циклогексиламин	60	25	22
20	Бензол	Пиперидин	75	23	58
21	Бензол	Циклогексиламин	75	23	29
22	Бензол	Морфолин	75	23	23
23	Бензол	Морфолин	75	71	39
24	Бензол	2-Метоксиэтиламин	75	71	34
25	Бензол	Дибутиламин	75	71	52

(1–2 масс %) раствору серы в органическом растворителе. По стандартной методике проводили реакции и определяли конверсию тетрахлорэтилена. Полученные результаты представлены в табл. 2.

При сопоставлении полученных данных с результатами опытов в гетерогенной среде (в ДМФА без добавления другого органического растворителя) следует учитывать, что при разбавлении ДМФА инертным органическим растворителем скорость реакции существенно снижается. Для достижения больших конверсий тетрахлорэтилена приходилось в несколько раз увеличивать время реакции.

Хорошо известно, что для классической реакции Вильгеродта–Киндлера характерно наличие большого числа побочных продуктов. Целый ряд из них образуется без участия карбонильного соединения, как результат реакции серы с амином, например, R₂N(S_n)NR₂ (n = 1–6) [22]. Нами при анализе реакционных смесей методом ГХМС в ряде случаев были обнаружены следовые количества некоторых других продуктов побочных реакций, например, 4,4-дитиодиморфолин, циклогексилизотиоцианат.

Результаты, полученные при изучении зависимости конверсии тетрахлорэтилена в условиях реакции Вильгеродта–Киндлера от природы сильноосновного амина, позволяют сформулировать

некоторые выводы. Практически все изученные амины при соответствующем выборе температуры и времени проведения реакции (достаточно 4–7 ч при 100°C) способны образовывать замещённые дитиооксамины со средними и с высокими выходами.

Препаративные реакции проводили в двух вариантах: *а* и *б*. В варианте *а* реакции проводили при мольном соотношении тетрахлорэтилен–сера–амин 1:3:8. Количество амина по сравнению с требуемым по стехиометрии может быть сокращено до 2.5–3.0 моль на моль тетрахлорэтилена, если проводить реакцию в ДМФА в присутствии основания (K₂CO₃) (вариант *б*). При проведении реакции тетрахлорэтилена с серой и циклогексиламином в ДМФА в присутствии поташа (соотношение реагентов 1:3.0:3.0:2.2) при 100°C в течение 6 ч масса сырого продукта **1** составила 95%, после перекристаллизации из метанола выход составил 72%. Количество ДМФА составляло 0.5–1.5 мл на 1 ммоль тетрахлорэтилена. В качестве инертных соразтворителей при проведении реакции могут быть использованы метилцеллозольв (т.кип. 124°C) и 1-пропанол (т.кип. 97°C) в количестве 0.5–1.5 мл на 1 ммоль тетрахлорэтилена. Использование инертных соразтворителей способствует более мягкому течению процесса и облегчает перемешивание реакционной смеси, особенно в присутствии поташа.

Таким образом, оптимизированы условия проведения реакции тетрахлорэтилена с серой и первичными и вторичными алифатическими аминами в ДМФА с образованием замещённых дитиоамидов щавелевой кислоты. На качественном уровне выполняется зависимость между реакционной способностью амина в реакции с тетрахлорэтиленом и серой и его основностью, т.е. величиной pK_a .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H , ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance II+ [рабочая частота 400.13 (1H), 100.61 (^{13}C) МГц], при комнатной температуре. Химические сдвиги измеряли относительно остаточных сигналов протона и атома углерода растворителя: δ_H 7.27 м.д. ($CHCl_3$), δ_C 77.0 м.д. ($CDCl_3$). Масс-спектры регистрировали на приборе Bruker micrOTOF с ионизацией электрораспылением (ESI), сканирование m/z в диапазоне 50–3000. Напряжение ионного источника на входе ± 4500 В и на выходе из капилляра ± 70 –150 В. Образцы для анализа растворяли в MeOH. Хромато-масс-спектрометрический анализ был проведён на приборе Shimadzu GCMS QP-2010 SE, с ионизацией электронным ударом (70 эВ), сканирование m/z в диапазоне 50–500, температура детектора 220°C, колонка 1 – Rtx-5MS (30 м×0.32 мм×0.25 мкм), колонка 2 – Optima – 1 (25 м×0.32 мм×0.35 мкм), поток газа-носителя (аргон) 0.8 мл/мин. В работе использовали коммерческие неорганические соединения и амины марки «хч» и «чда» фирм Вектон, Acros и Merck. Тетрахлорэтилен фирмы Вектон предварительно очищали (см. экспериментальную часть).

Методика проведения качественного и количественного анализа методом ГХМС. Все анализы методом ГХМС проводили на капиллярных колонках (1 или 2) в режиме программирования температуры при полном разделении анализируемых компонентов за 15–20 мин. Пробу реакционной смеси разбавляли дистиллированной водой в 20–50 раз, тщательно нейтрализовали 1%-ной соляной кислотой, экстрагировали диэтиловым эфиром. Органический экстракт встряхивали с 5-кратным объёмом дистиллированной воды. Пробу органического слоя объёмом 0.05–0.1 мл разбавляли 1.0–1.7 мл *n*-гексана [или смеси *n*-гек-

сан–дихлорметан (2:1 по объёму)] и в течение 0.5–1.0 ч сушили прокаленным сульфатом натрия (50–100 мг). 1 мкл полученного разбавленного раствора анализировали методом ГХМС.

Методика очистки тетрахлорэтилена. В делительной воронке смешивали 100 мл C_2Cl_4 и 10 мл HCl, встряхивали, отделяли C_2Cl_4 . Промывали его водой от соляной кислоты (в делительной воронке) и один раз 5%-ным раствором $NaHCO_3$, добавляли 15 г Na_2SO_4 и 1 г Na_2CO_3 в качестве осушителей. Оставили на сутки. Перегоняли тетрахлорэтилен в вакууме при 160 мм рт.ст., собирая фракцию, кипящую при 72–73°C. По данным ГХМС препарат содержит следовые (меньше 0.2%) количества 1,1,2-трихлорэтана и 1,1,2,2-тетрахлорэтана.

1,2-Ди(циклогексиламино)этан-1,2-дитион (1). *а.* Смесь 1742 мг (10.51 ммоль) тетрахлорэтилена, 1011 мг (31.53 ммоль) тонкоизмельчённой серы, 5213 мг (52.56 ммоль) циклогексиламина, 5.5 мл ДМФА (соотношение масс ДМФА и C_2Cl_4 3:1) и 4 мл метилцеллозольва перемешивали при 100°C в течение 16 ч. По завершению реакции реакционную смесь выливали в стакан с 30–40 мл дистиллированной воды, хорошо перемешивали и нейтрализовали добавлением 2–3% HCl. Получившийся продукт реакции отфильтровывали, промывали на фильтре дистиллированной водой и оставляли до полного высыхания. Масса сырого соединения **1** составила 1670 мг (89.4%), т.пл. 143–144°C, после перекристаллизации из пропан-2-ола 1433 мг (76.7%), т.пл. 150–151°C (лит. 151–152°C [15], 149.0–149.5°C [11]). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.35 м (2H, CH_2), 1.47 м (8H, 4 CH_2), 1.68 м (2H, CH_2), 1.79 м (4H, 2 CH_2), 2.07 м (4H, 2 CH_2), 4.26 м (2H, 2CH), 10.37 с (2H, 2NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 24.31 (CH_2), 25.42 (CH_2), 30.60 (CH_2), 55.77 (CHN), 182.97 (C=S). Масс-спектр (ESI): m/z 283.1310 [$M - H$]⁻. $C_{14}H_{23}N_2S_2$. Вычислено: 283.1308 [$M - H$]⁻; m/z 307.1272 [$M + Na$]⁺. $C_{14}H_{24}N_2NaS_2$. Вычислено 307.1274 [$M + Na$]⁺.

Синтез 1,2-ди(циклогексиламино)этан-1,2-дитиона (1) в присутствии поташа. *б.* Смесь 1090 мг (6.57 ммоль) тетрахлорэтилена, 632 мг (19.71 ммоль) тонкоизмельчённой серы, 1930 мг (19.55 ммоль) циклогексиламина, 2010 мг (14.54 ммоль) поташа, 3.5 мл диметилформами-

да и 6.5 мл метилцеллозолява перемешивали при 100°C в течение 7 ч. Последующую обработку реакционной смеси проводили по вышеописанной методике. Выход 1765 мг (94.4%). После перекристаллизации из метанола получали 1343 мг (71.8%) соединения **1**, т.пл. 150–151°C.

1,2-Ди(2-метоксиэтиламино)этан-1,2-дитион (2). *а.* Смесь 936 мг тетрахлорэтилена (5.64 ммоль), 542 мг (16.92 ммоль) серы, 3389 мг (45.12 ммоль) 2-метоксиэтиламина и 5.6 мл ДМФА перемешивали при 95°C 8 ч. Последующую обработку реакционной смеси проводили по обычной методике. Выход сырого продукта 816 мг, после перекристаллизации из этанола получено 683 мг (51.0%), т.пл. 101–102°C (лит. 99–99.5°C [26]). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 3.42 с (6H, OCH₃), 3.67 м (4H, 2OCH₂), 3.86 м (4H, NCH₂), 10.48 с (2H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 47.16 (OCH₃), 59.02 (OCH₂), 184.98 (C=S). Масс-спектр (ESI): *m/z* 259.0545 [*M* + Na]⁺. C₈H₁₆N₂NaS₂. Вычислено 259.0551.

Синтез 1,2-ди(2-метоксиэтиламино)этан-1,2-дитиона (2) в присутствии поташа. *б.* Смесь 1210 мг тетрахлорэтилена (7.30 ммоль), 702 мг (21.9 ммоль) серы, 1420 мг (18.91 ммоль) 2-метоксиэтиламина, 1690 мг (12.23 ммоль) поташа и 5.6 мл ДМФА перемешивали при 95°C 8 ч. Последующую обработку реакционной смеси проводили по обычной методике. Масса сырого продукта составила 1124 мг (65.0%), т.пл. 98–99°C. После перекристаллизации из этанола получили 929 мг (53.9%) соединения **2** с т.пл. 100–101°C.

1,2-Дипиперидиноэтан-1,2-дитион (3). Синтезирован по методике *а* нагреванием при 95°C в течение 9 ч 1046 мг (6.31 ммоль) тетрахлорэтилена, 607 мг (18.93 ммоль) тонкоизмельчённой серы, 4298 мг (50.48 ммоль) пиперидина, 8.5 мл диметилформамида и 10 мл 1-пропанола. Последующую обработку реакционной смеси проводили по вышеописанной методике. Выход сырого продукта реакции 940 мг (58%), т.пл. 90–92°C. После перекристаллизации из смеси хлороформ–гексан (1:2 по объему), а затем из метанола получено 440 мг (27.2%) соединения **3**, т.пл. 169–170°C (лит. 126°C [27]). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.54 м (2H, CH₂), 1.72 м (8H, 4CH₂), 1.95 м (2H, CH₂), 3.50 м (2H, CH₂), 3.70 м (2H, CH₂), 4.02 м (2H, CH₂),

4.33 м (2H, CH₂N). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 23.99 (CH₂), 25.13 (CH₂), 26.07 (CH₂), 48.46 (CH₂N), 52.72 (CH₂N), 191.90 (C=S). Масс-спектр (ESI-MS): *m/z* 279.0966 [*M* + Na]⁺. C₁₂H₂₀N₂NaS₂. Вычислено 279.0969 [*M* + Na]⁺.

Синтез 1,2-дипиперидиноэтан-1,2-дитиона (3) в присутствии поташа. *б.* Смесь 1050 мг тетрахлорэтилена (6.33 ммоль), 690 мг (21.52 ммоль) тонкоизмельчённой серы, 1600 мг (18.79 ммоль) пиперидина, 2030 мг (14.69 ммоль) K₂CO₃, 3.5 мл ДМФА и 7 мл метилцеллозолява перемешивали при 100°C в течение 8 ч. Последующую обработку реакционной смеси проводили по вышеописанной методике. Выход сырого продукта реакции 833 мг (51.3%), т.пл. 90–92°C. После перекристаллизации из смеси хлороформ–гексан (1:2 по объему), а затем из метанола получено 408 мг (25.1%) соединения **3**, т.пл. 169–170°C (лит. 126°C [27]).

1,2-Диморфолиноэтан-1,2-дитион (4). *а.* Смесь 860 мг тетрахлорэтилена (5.19 ммоль), 499 мг (15.57 ммоль) тонкоизмельчённой серы, 3617 мг (41.52 ммоль) морфолина, 6 мл ДМФА перемешивали при 100°C в течение 7 ч. Последующую обработку реакционной смеси проводили по вышеописанной методике. Получено 852 мг (63.0%) сырого продукта реакции, т.пл. 248–249°C, после перекристаллизации из этанола выход 704 мг (52.1%), т.пл. 284–285°C (лит. 255°C [14]). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 3.57 м (2H, H⁵_{ax}), 3.67 м (2H, H⁶_{ax}), 3.87 м (8H, 2H²_{ax}, 2H²_{eq}, 2H⁵_{eq}, 2H⁶_{eq}), 4.04 м (2H, H³_{ax}), 4.47 д.т (2H, H³_{eq}). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 47.68 и 52.02 (CNC), 66.15 (CH₂, COC), 192.35 (C=S). Масс-спектр (ESI): *m/z* 283.0549 [*M* + Na]⁺. C₁₉H₁₆N₂NaS₂. Вычислено 283.0545.

Методика проведения реакции тетрахлорэтилена с серой и дибутиламином. Смесь 65 мг (0.51 ммоль) тетрахлорэтилена, 49 мг (1.53 ммоль) тонкоизмельчённой серы, 527 мг (4.08 ммоль) дибутиламина и 1 мл ДМФА перемешивали при 100°C в течение 5.5 ч. Последующую обработку реакционной смеси проводили по вышеописанной методике. Структура **1,2-ди(дибутиламино)этан-1,2-дитиона (5)** доказана методом масс-спектрометрии высокого разрешения (ESI-MS): 367.2205 [*M* + Na]⁺. C₁₈H₃₆N₂NaS₂. Вычислено 367.2213. Соединение **5** описано в патенте [28].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Образовательный ресурсный центр по направлению химия».

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-13-00008).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Vahrenkamp H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 322–329. doi 10.1002/anie.197503221
- Abbasi S., Bahiraei A. *Food Chem.* **2012**, *133*, 1075–1080. doi 10.1016/j.foodchem.2012.02.003
- Giannetto A., Puntoriero F., Notti A., Parisi M.F., Ielo I., Nastasi F., Bruno G., Campagna S., Lanza S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5730–5742. doi 10.1002/ejic.201501050
- Giannetto A., Puntoriero F., Barattucci A., Lanza S., Campagna S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10397–10404. doi 10.1021/ic900875b
- Низовцева Т.В., Комарова Т.Н., Нахминович А.С., Елохина В.Н. *ЖОХ*, **2008**, *78*, 342–343. [Nizovtseva T.V., Komarova T.N., Nakhmanovich A.S., Elokhi-na V.N. *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, *78*, 327–328.] doi 10.1134/S107036320802028X
- Розенцвейг Г.Н., Федотова А.И., Серых В.Ю., Чернышев К.А., Розенвейг И.Б. *ЖОХ*. **2012**, *48*, 483–486. [Rozentsveig G.N., Fedotova A.I., Serykh V.Yu., Chernyshev K.A., Rozentsveig I.B. *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, *48*, 481–484.] doi 10.1134/S1070428012040021
- Ozturk I.I., Urgut O.S., Banti C.N., Kourkoumelis N., Owczarzak A.M., Kubicki M., Charalabopoulos K., Hadjikakou S.K. *Polyhedron*. **2014**, *70*, 172–179. doi 10.1016/j.poly.2013.12.025
- Abdulghani A.J., Abbas N.M. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2011**, ID 706262. doi 10.1155/2011/706262
- Desseyn H.O. *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 867–872. doi 10.1351/pac198961050867
- Ozturk T., Ertas E., Mert O. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3419–3478. doi 10.1021/cr900243d
- Hurd R.N., De La Mater G., McElheny G.C., Turner R.J., Wallingford V.H. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3980–3987. doi 10.1021/jo01068a080
- Woodburn H.M., Sroog C.E. *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 371–378. doi 10.1021/jo01137a007
- Dutron-Woitrin F., Merényi R., Viehe H.G. *Synthesis*. **1985**, 77–79. doi 10.1055/s-1985-31114
- Milligan B., Swan J.M. *J. Chem. Soc.* **1961**, 1194–1200. doi 10.1039/JR9610001194
- Becke F., Hagen H. Франц. заявка FR 1560926 (**1967**). *C.A.* **1970**, *72*, 54878x.
- Li J.J. *Name Reactions. A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, **2009**. p. 576.
- Priebbenow D.L., Bolm C. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7870–7880. doi 10.1039/c3cs60154d
- Wang Z. *Comprehensive Organic. Name Reactions and Reagents*. Hoboken: John Wiley & Sons. **2010**, 318. doi 10.1002/9780470638859.conrr672
- Nguyen T.B., Tran M.Q., Ermolenko L., Al-Mourabit A. *Org. Lett.* **2013**, *16*, 310–313. doi 10.1021/ol403345e
- Kanyonyo M.R., Ucar H., Isa M., Carato P., Lesieur D., Renard P., Poupaert J.H. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1996**, *105*, 17–22. doi 10.1002/bscb.19961050105
- Kasséhin U.C., Gbaguidi F.A., Kapanda C.N., McCurdy C.R., Poupaert J.H. *Org. Chem. Int.* **2014**, ID 486540. doi 10.1155/2014/486540
- Воронков М.Г., Дерягина Э.Н., Нахманович А.С., Усов В.А. *Реакции серы с органическими соединениями*. Новосибирск: Наука, **1979**. 368.
- Tayade Y.A., Jangale A.D., Dalal D.S. *ChemistrySelect*. **2018**, *3*, 8895–8900. doi 10.1002/slct.201801553
- Kale A.D., Tayade Y.A., Mahale S.D., Patil R.D., Dala D.S. *Tetrahedron*. **2019**, *75*, 130575. doi 10.1016/j.tet.2019.130575
- Gilbert B. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Schwefel. Teil A*. Weinheim: John Wiley & Sons. **1953**. 121.
- Kibbel H.U., Kucken M., Peters E., Weber H. *J. Prakt. Chem.* **1981**, *323*, 41–48. doi 10.1002/prac.19813230107
- Hoppe H., Hartke K. *Arch. Pharm.* **1975**, *308*, 526–541. doi 10.1002/ardp.19753080708
- Rollick K.L., Gillick J.G., Kuczowski J.A. Европ. заявка EP 278890. **1988**. *C.A.* **1989**, *110*, 77271.

Synthesis of *N,N'*-Disubstituted Dithiooxamides Derivatives of the Modified Willgerodt–Kindler Reaction

T. N. Ponomareva^a, E. V. Eliseenkov^b, A. A. Petrov^{b, *}, and V. P. Boyarskii^b

^a St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University),
190013, Russia, St. Petersburg, Moskovskii pr. 26

^b St. Petersburg State University, 199034, Russia, St. Petersburg, Universitetskaya nab. 7–9
*e-mail: aap1947@yandex.ru

Received January 20, 2020; revised February 6, 2020; accepted February 9, 2020

The conditions of the reaction of trichloroethylene with sulfur and amines were optimized (modified reaction of Willgerodt–Kindler). The reaction of tetrachloroethylene with sulfur and some basic primary and secondary amines of the aliphatic series in dimethylformamide under mild conditions leads to *N,N'*-disubstituted dithiooxamides with 30–70% yields at 100% conversion of tetrachloroethylene.

Keywords: tetrachloroethylene, *N,N'*-disubstituted dithiooxamide, the reaction of Willgerodt–Kindler