

MILUTIN M.
MILOSAVLJEVIĆ¹
ALEKSANDAR D.
MARINKOVIĆ²
SINIŠA ĐORĐEVIĆ³

¹Viša tehnološko-tehnička
škola, Kruševac

²Tehnološko-metalurški
fakultet, Beograd

³Tehnološki fakultet,
Leskovac

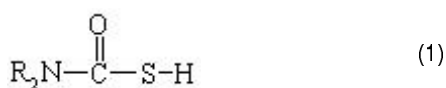
NAUČNI RAD

547.496.3 + 66.091 + 66.095.21

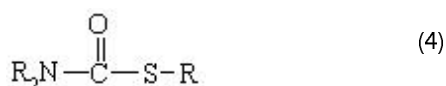
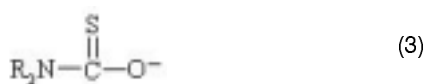
SINTEZA N- i N,N-DIALKIL-S-ALKILTIOLOKARBAMATA Premeštanjem N- i N,N-DIALKIL-O-ALKILTIONKARBAMATA

U radu je izvršena sinteza N- i N,N-dialkil-S-alkiltiolkarbamata premeštanjem N- i N,N-dialkil-O-alkiltionkarbamata u prisustvu katalizatora dietilsulfata. Takođe je ispitana mogućnost njihove sinteze bez prisustva katalizatora. Identifikacija sintetisanih jedinjenja je izvršena IR, ¹H NMR i MS spektroskopskim metodama. Polazni tionkarbamati su sintetisani iz odgovarajućih ksantogenacetata i amina, čija struktura je, takođe, potvrđena navedenim instrumentalnim metodama. Neki od sintetisanih tiolkarbamata do sada nisu okarakterisani u literaturi.

Tiolkarbamati su organskih jedinjenja u kojima je tiokarbonilna grupa vezana na atom azota što verovatno utiče da ova jedinjenja pokazuju značajnu fiziološku aktivnost [1-4]. Tiolkarbamati su jedinjenja koja u osnovi predstavljaju derivate tiokarbaminske kiseline (1) [5]:

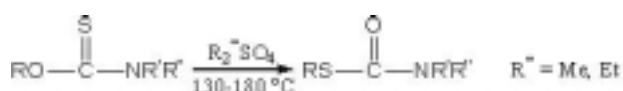


Takođe razlikujemo soli tiokarbaminskih kiselina (2, 3) od estara tiol- (4) i tionkarbamata (5) [5,6]:



Pored ostalih poznatih postupaka u literaturi [7-12], tiolkarbamati se mogu dobiti intramolekulskim premeštanjem tionkarbamata [6] pri temperaturi reakcione sredine od 130-180°C i prisustvu dimetil ili dietilsulfata kao

katalizatora u količini od 4-8 masenih % u odnosu na polazni tionkarbamata [13, 14]:



Na osnovu poznatih postupaka sinteze tiolkarbamata [6,8,13,14] izvršena je sinteza nekih poznatih a takođe i novih N- i N,N-dialkil-S-etiltiolkarbamata i N- i N,N-dialkil-S-izopropiltiolkarbamata reakcijom intramolekulskog premeštanja odgovarajućih tionkarbamata (tabela 1). Sinteza polaznih tionkarbamata je izvršena reakcijom između natrijum-etilksantogenacetata odnosno natrijum-izopropilksantogenacetata sa odgovarajućim aminima [15].

EKSPERIMENTALNI DEO

Sinteza N-alkil i N,N-dialkil-S-alkiltiolkarbamata pomoću katalizatora dietilsulfata

U trogri balon opremljen povratnim kondenzatorom, levkom za kapanje, termometrom i električnim grejačem (kalota) doda se 10,0 g polaznog tionkarbamata. Reakciona smeša se zagreje do 150°C nakon čega se doda 0,2 g dietilsulfata (1/3 od ukupne količine od 0,6 g). Ostatak dietilsulfata se dodaje lagano tako da se temperatura reakcione smeše održava na 150-160°C tokom ukapavanja celokupne količine dietilsulfata. Nakon tri sata zagrevanja na istovetnoj temperaturi nastali tiolkarbamata se prečišćava frakcionom destilacijom pod vakuumom.

IR spektri su dobijeni snimanjem proizvoda reakcija u obliku filma korišćenjem IR spektrofotometra FTIR Bomem MB.

¹H NMR spektri snimljeni su u CDCl₃ kao rastvaraču sa TMS internim standardom na Varian EM 390 spektrometru.

MS podaci dobijeni su na masenom spektrometru Varian star 3400 CX.

Rad je saopšten na VI Simpozijumu "Savremene tehnologije i privredni razvoj", Leskovac, 21-22. oktobar 2005.

Adresa autora: A.D. Marinković, Karnegijeva 4, 11000 Beograd

E-mail: marinko@tmf.bg.ac.yu

Rad primljen: Septembar 12, 2005

Rad prihvaćen: Januar 16, 2005

Gasno-hromatografska analiza je urađena na gasnom hromatografu Varian 3400, opremljenim kapilarnom kolonom DB-1.

Sinteza N-alkil i N,N-dialkil-S-alkiltiolkarbamata bez prisustva katalizatora

Eksperimentalni postupak sinteze tiolkarbamata bez prisustva katalizatora je izveden zagrevanjem odgovarajućeg tionkarbamata na 150–160°C uz refluks 3 sata. Prečišćavanje reakcionog proizvoda izvedeno je frakcionom destilacijom pod vakumom a karakterizacija spektroskopskim metodama kao u gore navedenom primeru.

REZULTATI I DISKUSIJA

U radu je izvršena sinteza dvanaest N- i N,N-dialkil-S-etil- i N- i N,N-dialkil-S-izopropiltiolkarbamata intramolekulskim premeštanjem odgovarajućih tionkarbamata u prisustvu dietilsulfata kao katalizatora. Rezultati dobijeni na osnovu izvršenih sinteza O-alkiltiolkarbamata su poslužili za davanje pretpostavke mogućeg mehanizma reakcije premeštanja baziranog na analogiji sa poznatim mehanizmom reakcije premeštanja O-ariltionkarbamata [8,16–19].

Reakcijom intramolekulskog premeštanja određenog broja polaznih tionkarbamata, koristeći opšti postupak dat u eksperimentalnom delu, dobijeni su tiolkarbamati sa odogovarajućim prinosima datim u tabeli 1.

Iz tabele 1 se uočava da je najveći prinos etiltiolkarbamata postignut pri sintezi N,N-di-n-propil-S-etiltiolkarbamata premeštanjem iz N,N-di-n-propil-O-etiltionkarbamata od 92,0%. Pri premeštanju odgova-

rajućih izopropiltionkarbamata najveći prinos je postignut premeštanjem N,N-di-n-propil-O-izopropiltionkarbamata u N,N-di-n-propil-S-izopropiltiolkarbamata od 95,6%. Manji prinosi pri premeštanju su postignuti, u oba slučaja, kada se kao polazni reaktanti koriste jedinjenja koja imaju na azotovom atomu odgovarajućih polaznih tionkarbamata manje voluminozne alkil grupe.

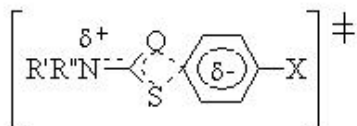
U literaturi je pokazano da se navedene reakcije mogu ostvariti zagrevanjem polaznog ariltionkarbamata bez prisustva katalizatora [8,16–19]. Suprotno toj činjenici, zagrevanjem odgovarajućih alkiltionkarbamata (N,N-di-n-propil-O-etiltionkarbamata, N-izopropil-O-etiltionkarbamata) bez prisustva dietilsulfata, dokazano je na osnovu analize reakcionog proizvoda (IR, GC, NMR) samo prisustvo polaznih tionkarbamata, dok odgovarajući tiolkarbamati nisu detektovani kao očekivani proizvodi reakcije premeštanja. Kako je gore navedeno, u prisustvu dietilsulfata, u količini od 5% u odnosu na alkiltionkarbamata pri zagrevanju reakcione smeše odigrava se reakcija intramolekulskog premeštanja pri čemu nastaju odgovarajući proizvodi alkiltiolkarbamati. Ostvareni prinosi tiolkarbamata se kreću od 70,0 do 95,6% što ukazuje na visok stepen konverzije tionkarbamata u odgovarajuće tiolkarbamate. Iz tabele 1 se uočava da se bolji prinosi tiolkarbamata ostvaruju ukoliko se na atomima azota i kiseonika nalaze voluminozniji supstituenti, bilo da se radi o O-etil ili O-izopropiltionkarbamatima. Ovakva reakcija se odigrava, prema literaturnim podacima [8,16–19], preko četvoročlanog prelaznog stanja u slučaju premeštanja O-ariltionkarbamata, i to lakše ukoliko se na benzenovom jezgru nalazi elektron-akceptor-ska grupa prvenstveno u para položaju, što je prikazano na sledećoj slici:

Tabela 1. Prinosi reakcija premeštanja tionkarbamata u tiolkarbamate (katalizator dietilsulfat korišćen u količini od 0,5 g, 3,25 mmol)

Table 1. Reaction yields of the rearrangement of thioncarbamates into thiolcarbamates (quantity of used catalyst diethyl sulfate 0.5 g, 3.25 mmol)

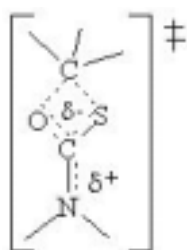
Tionkarbamata	Polazna količina		Tiolkarbamat	Prinos		
	(g)	(mmol)		(g)	(mmol)	%
EtOC(S)NH ₂	10,00	75,18	EtSC(O)NH ₂	7,00	52,63	70,0
EtOC(S)NEt ₂	10,00	62,11	EtSC(O)NEt ₂	8,01	49,75	80,1
EtOC(S)NH(nPr)	10,00	68,02	EtSC(O)NH(nPr)	7,23	49,18	72,3
EtOC(S)NH(nPr) ₂	10,00	52,91	EtSC(O)NH(nPr) ₂	9,20	48,67	92,0
EtOC(S)NH(iPr)	10,00	68,02	EtSC(O)NH(iPr)	7,41	50,40	74,1
EtOC(S)NH(iPr) ₂	10,00	52,91	EtSC(O)NH(iPr) ₂	9,10	48,14	91,0
iPrOC(S)NH ₂ ^a	10,00	68,02	iPrSC(O)NH ₂ ^a	7,63	51,90	76,3
iPrOC(S)NEt ₂ ^a	10,00	57,14	iPrSC(O)NEt ₂ ^a	8,35	47,71	83,5
iPrOC(S)NH(nPr) ^a	10,00	62,11	iPrSC(O)NH(nPr) ^a	7,46	46,33	74,6
iPrOC(S)NH(nPr) ₂ ^a	10,00	49,26	iPrSC(O)NH(nPr) ₂ ^a	9,56	47,09	95,6
iPrOC(S)NH(iPr) ^a	10,00	62,11	iPrSC(O)NH(iPr) ^a	7,58	47,08	75,8
*iPrOC(S)NH(iPr) ₂ ^b	10,00	49,26	iPrSC(O)NH(iPr) ₂ ^b	9,38	46,20	93,8

^aPrvi put okarakterisana jedinjenja. ^bNova jedinjenja.

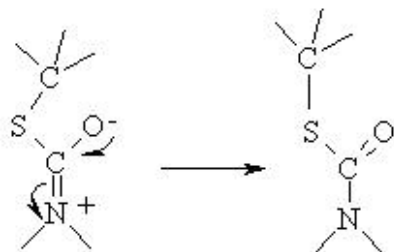


Reakcija premeštanja se odigrava nukleofilnim napadom atoma sumpora na parcijalno pozitivno polarizovani ugljenik fenilnog jezgra na kome je vezan kiseonik. Stablnost tako nastalog aktiviranog kompleksa u značajnoj meri zavisi od mogućnosti delokalizacije naelektrisanja prisutnim grupama na fenilnom jezgru i atomu azota.

Analogno četvoročlano prelazno stanje pri premeštanju alkiltionkarbamata, koje nastaje na identičan način kao pri premeštanju ariltionkarbamata, imalo bi strukturu predstavljenu na sledećoj slici:



Raspadom nastalog aktiviranog kompleksa dolazi do migracije alkil grupe sa atoma kiseonika na atom sumpora i nastajanja odgovarajućeg tiolkarbamata:



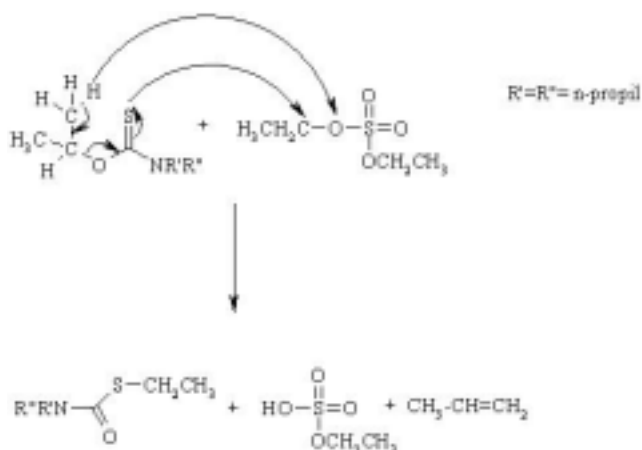
Prelazno stanje nastalo premeštanjem ariltionkarbamata je stabilnije u odnosu na prelazno stanje koje nastaje pri premeštanju alkiltionkarbamata, prvenstveno zbog mogućnosti rezonantne stabilizacije parcijalnog negativnog naelektrisanja preko čitavog aromatičnog π -sekteta, a koje se može biti stabilizovano i prisutnom elektron-akceptorskom grupom. Kako ne postoji takva mogućnost rezonantne stabilizacije prelaznog stanja pri premeštanju alkiltionkarbamata, osim slabijeg hiperkonjugacionog efekta alkil grupa, to se određen stepen stabilizacije prelaznog stanja ostvaruje pozitivnim induktivnim efektom (+I) alkil grupa prisutnih na atomu azota. Prisustvo voluminoznijih alkil grupa kao što su *i*-propil i *n*-propil utiču na bolju stabilizaciju prelaznog stanja verovatno povećavajući entropijski faktor slobodne energije takvog prelaznog stanja a što utiče da se reakcija premeštanja favorizuje (tabela 1). Ova činjenica je u skladu sa rezultatima premeštanja O-aril-dialkiltionkarbamata gde je takođe uočeno da dialkilamino grupe prisutne na atomu azota favorizuju reakciju premeštanja u odnosu na fenil ili fenoksi grupu kod jedinjenja tipa ArOCSZ gde je Z dialkilamino grupa, fenil ili fenoksi grupa [18].

U radu je dokazano da katalizator ne učestvuje u reakciji premeštanja, a što je utvrđeno na osnovu eksperimenta ukrštanja u reakciji premeštanja N,N-di-*n*-propil-O-*i*-propiltionkarbamata u prisustvu dietilsulfata. Ukoliko bi dietilsulfat učestvovao u reakciji premeštanja, kao proizvod reakcije bi nastao N,N-di-*n*-propil-S-etiltiolkarbamat:

Međutim, analizom proizvoda reakcije (GC, IR, ^1H NMR, MS) utvrđeno je da nastaje samo tiolkarbamat koji ima *i*-propil grupu na atomu sumpora tj. N,N-di-*n*-propil-S-*i*-propiltiolkarbamat (tabela 2) što nedvosmisleno

Tabela 2. Analiza premeštanja N,N-di-*n*-propil-O-izopropiltionkarbamata u N,N-di-*n*-propil-S-izopropiltiolkarbamate
Table 2. Analysis of the rearrangement reaction of N,N-di-*n*-propyl-O-isopropylthioncarbamates into N,N-di-*n*-propyl-S-isopropylthiolcarbamates

Analiza	Karakt. grupa	<i>i</i> -PrOC(S)N(<i>n</i> Pr) ₂	Karakt. grupa	<i>i</i> -PrSC(O)N(<i>n</i> Pr) ₂
IR ν_{max} cm ⁻¹	<i>i</i> -Pr	2965,37 2875,34 1371,93–1381,83	<i>i</i> -Pr	2967,25 2874,78 1380,23–1458,0
		1097,9		1650,25
		1229,72		665,56; 715,23
		1108,47–1312,65		1456,93
MS m/z		203		203
^1H NMR δ , ppm	<i>n</i> -Pr	0,90 (6H, t, 2x(CH ₂) ₂ CH ₃)	<i>n</i> -Pr	0,85 (6H, t, 2x(CH ₂) ₂ CH ₃)
	<i>i</i> -Pr	1,32 (6H, d, O-CH(CH ₃) ₂)	<i>i</i> -Pr	2,22 (6H, m, S-CH(CH ₃) ₂)



ukazuje da katalizator nije reaktant u ispitivanim reakcijama premeštanja.

U tabelama 3 i 4 dati su IR, ^1H NMR i MS spektralni podaci za polazne tionkarbamate i tiolkarbamate nastale premeštanjem.

Efekat dietil i dimetilsulfata kao katalizatora na prinos proizvoda u reakciji premeštanja je ispitivan poređenjem rezultata premeštanja N-etil-O-etiltionkarbamata i N-etil-O-i-propiltionkarbamata u prisustvu oba katalizatora. U jednom eksperimentu kao katalizator je upotrebljen Me_2SO_4 , a u drugom Et_2SO_4 i to količini od 5% masenih u odnosu na reaktant. Određivanjem prinosa proizvoda reakcija utvrđeno je da nema bitnih razlika koji potiču od upotrebljenog katalizatora što ukazuje da oba katalizatora pokazuju sličan katalitički efekat u ispitivanim reakcijama premeštanja.

Tabela 3. IR, ^1H NMR i MS spektralni podaci polaznih tionkarbamata
Table 3. IR, ^1H NMR and MS spectral data of the starting thioncarbamates

Tionkarbamat	IR, $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$	^1H NMR, δ ppm	MS, m/z
EtOC(S)NHEt	3264, 2978, 2935, 1524, 1450, 1405, 1331, 1298, 1205, 1102, 1055, 1028, 944, 868, 800, 772	0.95–1.40 (6H, m, N-CH ₂ -CH ₃ + O-CH ₂ -CH ₃), 3.10–3.75 (2H, dq, N-CH ₂), 4.40 (2H, m, O-CH ₂), 6.20–6.65 (1H, bs, NH)	133
EtOC(S)NEt ₂	2978, 2935, 1505, 1427, 1378, 1361, 1318, 1283, 1247, 1179, 1094, 1044, 1010, 916, 774	0.95–1.50 (9H, m, 2xN-CH ₂ -CH ₃ + O-CH ₂ -CH ₃), 3.23–4.06 (4H, dq, 2xN-CH ₂), 4.45 (2H, q, O-CH ₂)	161
EtOC(S)NH(nPr)	3260, 2965, 2934, 2876, 1542, 1458, 1405, 1380, 1353, 1332, 1297, 1260, 1198, 1142, 1117, 1075, 1041, 1015, 888, 773	0.96 (3H, t, (CH ₂) ₂ -CH ₃), 1.15–1.90 (5H, m, O-CH ₂ -CH ₃ + CH ₂ -CH ₂ -CH ₃), 3.10–3.55 (2H, m, N-CH ₂), 4.48 (2H, m, O-CH ₂), 6.64–7.10 (1H, bs, NH)	147
EtOC(S)N(nPr) ₂	2966, 2933, 2874, 1496, 1466, 1417, 1371, 1312, 1240, 1228, 1168, 1037, 898	0.88 (6H, t, 2x(CH ₂) ₂ -CH ₃), 1.28 (3H, t, O-CH ₂ -CH ₃), 1.67 (4H, m, 2xCH ₂ -CH ₂ -CH ₃), 3.25–3.80 (4H, dt, 2xN-CH ₂), 4.46 (2H, q, O-CH ₂)	189
EtOC(S)NH(iPr)	3252, 2977, 2933, 2875, 1519, 1457, 1400, 1367, 1333, 1312, 1210, 1108, 1042, 983, 904, 834, 772, 714, 653	1.10–1.40 (9H, m, N-CH(CH ₃) ₂ + O-CH ₂ -CH ₃), 3.95 (1H, m, N-CH), 4.42 (2H, m, O-CH ₂), 6.10–6.55 (1H, bs, NH)	147
EtOC(S)N(iPr) ₂	2964, 2934, 2874, 1589, 1501, 1468, 1440, 1425, 1384, 1347, 1320, 1287, 1250, 1230, 1180, 1130, 1099, 1048, 976, 910, 895, 861, 809, 775, 750, 681, 658	0.95–1.40 (6H, t, 2x CH(CH ₃) ₂), 4.45 (2H, m, O-CH ₂), 3.90 (2H, d, 2x N-CH)	189
iPrOC(S)NHEt	3261, 2978, 2935, 2874, 1521, 1450, 1402, 1386, 1373, 1333, 1298, 1212, 1158, 1102, 1053, 964, 901, 834, 772	0.95–1.50 (9H, m, O-CH(CH ₃) ₂ + N-CH ₂ -CH ₃), 3.10–3.70 (2H, dq, N-CH ₂), 5.50 (1H, m, O-CH)	147
iPrOC(S)NEt ₂	2977, 2935, 2874, 1502, 1426, 1378, 1317, 1282, 1252, 1182, 1150, 1104, 1094, 1079, 967, 922, 887, 774	0.95–1.55 (12H, m, O-CH(CH ₃) ₂ + 2xN-CH ₂ -CH ₃), 3.25–4.00 (2H, dq, 2xN-CH ₂), 5.60 (1H, m, O-CH)	175
iPrOC(S)NH(nPr)	3263, 2965, 2934, 2875, 1525, 1459, 1403, 1355, 1337, 1261, 1204, 1102, 1071, 984, 929, 772	0.90 (3H, t, CH ₂) ₂ -CH ₃), 1.15–1.80 (12H, m, O-CH(CH ₃) ₂), 3.15–3.6 (2H, m, N-CH ₂)	161
iPrOC(S)N(nPr) ₂	2967, 2934, 2875, 1497, 1465, 1421, 1372, 1318, 1285, 1248, 1229, 1181, 1152, 1098, 924, 772	0.90 (6H, t, 2x(CH ₂) ₂ -CH ₃), 1.32 (6H, d, O-CH(CH ₃) ₂), 1.40 (4H, m, 2xN-CH ₂ -CH ₂), 3.20–3.80 (4H, dt, 2xN-CH ₂), 5.55 (1H, m, O-CH)	203
iPrOC(S)NH(iPr)	3249, 2977, 2934, 2875, 1515, 1458, 1394, 1372, 1338, 1311, 1217, 1149, 1100, 1002, 990, 922, 814, 772, 708, 709	1.05–1.50 (12H, m, O-CH(CH ₃) ₂ + N-CH(CH ₃) ₂), 3.95 (1H, m, N-CH), 4.35 (1H, m, O-CH), 5.35–5.65 (1H, bm, NH)	162
iPrOC(S)N(iPr) ₂	2977, 2932, 2873, 1461, 1396, 1375, 1341, 1313, 1221, 1167, 1151, 1098, 1004, 924, 709	0.96–1.50 (6H, t, 2x CH(CH ₃) ₂), 3.95 (2H, d, 2x N-CH), 1.36 (6H, d, O-CH(CH ₃) ₂), 5.60 (1H, m, O-CH)	203

Tabela 4. IR, ¹H NMR i MS spektralni podaci tiolkarbamata nastalih premeštanjem
 Table 4. IR, ¹H NMR and MS spectral data of the thiolcarbamates synthesized by rearrangement

Tiolkarbamata	IR, ν_{\max} cm ⁻¹	¹ H NMR, δ ppm	MS, m/z
EtSC(O)NHEt	3305, 2974, 2932, 2874, 1653, 1522, 1450, 1378, 1216, 1150, 1082, 971, 857, 772	1.00–1.50 (6H, m, S–CH ₂ –CH ₃ + N–CH ₂ –CH ₃), 2.86 (2H, q, S–CH ₂), 3.30 (2H, m, N–CH ₂), 5.45–5.90 (1H, bs, NH)	133
EtSC(O)NEt ₂	2974, 2927, 1649, 1407, 1248, 1220, 1116, 860, 773	1.02–1.52 (9H, m, S–CH ₂ –CH ₃ + 2x–CH ₂ –CH ₃), 2.90 (2H, q, S–CH ₂), 3.40 (2H, m, 2xN–CH ₂)	161
EtSC(O)NH(nPr)	3332, 2967, 2876, 1700, 1534, 1460, 1383, 1264, 1142, 1097, 1051, 1022, 970, 775	1.02–1.50 (5H, m, S–CH ₂ –CH ₃ + N–CH ₂ –CH ₂ –CH ₃), 0.96 (3H, t, CH ₂ –CH ₂ –CH ₃), 2.80 (2H, q, S–CH ₂)	147
EtSC(O)N(nPr) ₂	2965, 2932, 2875, 1650, 1457, 1405, 1371, 1335, 1297, 1267, 1221, 1123, 1102, 950, 898, 771, 714, 663	0.90 (6H, t, 2x(CH ₂) ₂ –CH ₃), 1.26 (3H, t, S–CH ₂ –CH ₃), 1.60 (4H, m, 2xCH ₂ –CH ₂ –CH ₃), 2.90 (2H, q, S–CH ₂) 3.29 (4H, t, 2xN–CH ₂)	189
EtSC(O)NH(iPr)	3299, 2973, 2931, 2875, 1799, 1655, 1526, 1457, 1386, 1368, 1322, 1252, 1216, 1168, 1129, 1096, 872, 815, 774	0.85 (3H, t, S–CH ₂ –CH ₃), 1.05–1.70 (6H, m, N–CH(CH ₃) ₂), 3.10 (2H, m, S–CH ₂), 4.05 (2H, q, N–CH), 4.65–5.06 (1H, bs, NH)	147
EtSC(O)N(iPr) ₂	2965, 2931, 2875, 1739, 1722, 1702, 1654, 1561, 1462, 1407, 1384, 1346, 1313, 1297, 1268, 1223, 1119, 1170, 1125, 1103, 1059, 1006, 973, 923, 851, 829, 783, 752, 715, 666, 602	0.86 (3H, t, S–CH ₂ –CH ₃), 3.20 (2H, m, S–CH ₂), 1.2–1.6 (6H, m, N–CH(CH ₃) ₂)	189
iPrSC(O)NHEt	3270, 2977, 2934, 2874, 1700, 1647, 1522, 1450, 1403, 1374, 1334, 1298, 1212, 1158, 1104, 1055, 958, 902, 834, 772	1.00–1.50 (9H, m, S–CH(CH ₃) ₂ + N–CH ₂ –CH ₃), 3.25 (1H, q, S–CH), 3.55 (2H, q, N–CH ₂), 5.50 (1H, m, NH)	147
iPrSC(O)NEt ₂	2978, 2935, 2874, 1697, 1650, 1502, 1426, 1379, 1317, 1282, 1251, 1182, 1151, 1105, 1094, 1079, 967, 923, 887, 776	1.00–1.52 (12H, m, S–CH(CH ₃) ₂ + 2xN–CH ₂ –CH ₃), 3.46 (1H, q, S–CH), 3.83 (4H, q, 2xN–CH ₂)	175
iPrSC(O)NH(nPr)	3321, 2966, 2935, 2876, 1635, 1570, 1459, 1383, 1210, 1018, 920, 773	0.90 (3H, t, CH ₂ –CH ₃), 1.13–1.80 (8H, m, S–CH(CH ₃) ₂ + N–CH ₂ –CH ₂), 3.10 (1H, m, S–CH), 4.15 (2H, m, N–CH ₂), 5.35 (1H, s, NH)	161
iPrSC(O)N(nPr) ₂	2965, 2933, 1650, 1458, 1405, 1381, 1343, 1311, 1268, 1222, 1123, 1102, 1058, 951, 896, 771, 752, 715, 666	0.85 (6H, t, 2x(CH ₂) ₂ –CH ₃), 2.22 (6H, m, S–CH(CH ₃) ₂), 1.55 (4H, m, 2xN–CH ₂ –CH ₂), 2.85 (1H, q, S–CH), 3.20 (4H, q, 2xN–CH ₂)	203
iPrSC(O)NH(iPr)	2982, 2933, 2871, 1640, 1458, 1392, 1215, 1102, 1001, 980, 815, 771	1.05–1.60 (12H, m, S–CH(CH ₃) ₂ + N–CH(CH ₃) ₂), 3.80 (1H, m, S–CH), 4.15 (1H, m, N–CH)	161
iPrSC(O)N(iPr) ₂	2978, 2935, 2870, 1630, 1401, 1380, 1251, 1210, 1010, 950, 856, 770, 715, 650	0.90 (6H, t, 2x CH(CH ₃) ₂), 2.26 (6H, m, S–CH(CH ₃) ₂), 2.86 (1H, q, S–CH), 4.10 (2H, d, 2xN–CH)	203

ZAKLJUČAK

U radu je prikazan laboratorijski postupak sinteze tiolkarbamata premeštanjem tionkarbamata u prisustvu dietilsulfata. U ispitivanim reakcijama veći prinos se ostvaruje ukoliko se na atomu azota tionkarbamata nalaze voluminozniji supstituenti kao i kod disupstituisanih derivata u odnosi na monosupstituisane tionkarbamate, bilo da se radi o O–etil ili O–izopropiltionkarbamata.

Predložen je mehanizam odvijanja reakcije izomerizacije preko četvoroclanog prelaznog stanja.

Ispitivane reakcije premeštanja alkiltion u alkiltionkarbamate ne mogu se odvijati uz zagrevanje bez prisustva katalizatora kao što je slučaj kod derivata ariltionkarbamata.

LITERATURA

[1] US patent 3950534 (1976)

[2] US patent 4086226 (1978)

[3] US patent 4028394 (1977)

[4] JP patent 57203059 (1982)

[5] D. Minić, Hemija pesticida, Beograd, 1994, str. 282

[6] A.B. Glazsrin, E.N. Denisov, V.P. Talzi, B.P. Savin, Tiokarbamats, Prommiiennostm po proizvodstvu mineralnih udobreniy, seriz, Himixeskie sredstva zaoitmi rasteniy, Moskva, 1988.

[7] F. Solomon, J. Prakt. Chem. **6** [2] (1973) 433

[8] A. Kaji, Z. Araki, K. Miyazaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., **44** (1971) 1393

[9] US patent 3804873 (1974)

[10] US patent 4343737 (1982)

[11] FR patent 2188606 (1974)

[12] JP patent 60172965 (1985)

[13] US patent 4060629 (1977)

[14] US patent 3953427 (1976)

- [15] M. Milosavljević, S. Ražić, Vaprosy himii i himicheskoj tehnologii, **3** (2005) 50
- [16] H.M. Relles, G. Pizzolato, J. Org. Chem. **33** (1968) 2249
- [17] H.R. Al-Kazimi, D.S. Tarbell, D. Plant, J. Am. Chem. Soc. **77** (1955) 2479
- [18] M. Newman, H.A. Karnes, J. Org. Chem. **31** (1966) 3980
- [19] D. Powers, D.S. Tarbell, J. Am. Chem. Soc. **78** (1956) 70

SUMMARY

SYNTHESIS OF N- AND N,N-DIALKYL-S-ALKYLTHIOLCARBAMATES BY THE REARRANGEMENT OF N- AND N,N-DIALKYL-O-THIONCARBAMATES

(Scientific paper)

Milutin M. Milosavljević¹, Aleksandar D. Marinković², Siniša Djordjević³

¹Technological-Technical College, Kruševac

²Faculty of Technology and Metallurgy, Beograd

³Faculty of Technology, Leskovac

A series of N- and N,N-dialkyl-S-alkylthiolcarbamates were synthesized by the rearrangement of N- and N,N-dialkyl-O-alkylthioncarbamates in the presence of diethyl sulfate. The synthesis of some compounds without catalyst was also performed. The compounds were identified by IR, ¹H NMR and MS spectroscopic methods. The starting thioncarbamates were obtained from the corresponding xanthogenacetates and amines and their structures were also confirmed by IR, ¹H NMR and MS data. Some of the thiolcarbamates were characterized for the first time in the literature.

Key words: N-alkyl-S-alkylthiolcarbamates • N,N-dialkyl-S-alkylthiolcarbamates • N-alkyl-O-alkylthioncarbamates • N,N-dialkyl-O-alkylthioncarbamates •

Ključne reči: N-alkil-S-alkiltiolkarbamati • N,N-dialkil-S-alkiltiolkarbamati • N-alkil-O-alkiltionkarbamati • N,N-dialkil-O-alkiltionkarbamati •