

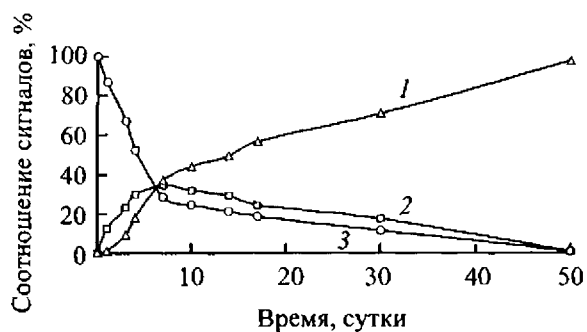
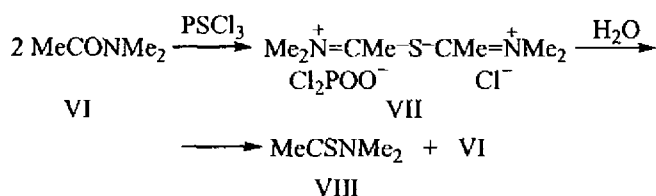


хлорокисью фосфора лишь половина исходного амида может быть превращена в тиоамид, максимальный выход диметилтиоформамаида составлял 42% в расчете на исходный ДМФА.

Соль (V) была выделена нами в индивидуальном состоянии при обработке реакционной массы в безводных условиях, она представляет собой кристаллическое чрезвычайно гигроскопичное вещество, которое охарактеризовано спектрально и данными элементного анализа. Структура соли (V) подтверждена также независимым синтезом из хлориммониевой соли (III) и диметилтиоформамаида.

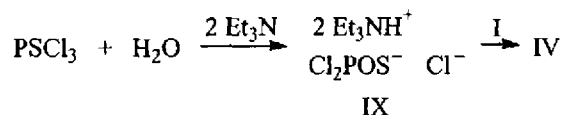


Константы соединений, полученных обоими методами, полностью совпадают. Таким образом, очевидно, что тионирующим агентом в реакции  $\text{PSCl}_3$  с диметилформамаидом является не тиохлорокись фосфора, а генерируемый из нее дихлортиофосфат-анион (II). Зафиксировать образование аниона в реакционной массе не удалось, что обусловлено его быстрой реакцией с ДМФА. Аналогичное взаимодействие с диметилацетамаидом протекает гораздо медленнее, и, согласно данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ , на первой стадии в реакционной массе накапливается анион  $\text{Cl}_2\text{POS}^-$ , который затем полностью превращается в дихлорфосфат-анион, что подтверждает предложенную схему. Данные контроля хода реакции методом ЯМР  $^{31}\text{P}$  представлены на рисунке.



Динамика изменения интегральных интенсивностей сигналов в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной массы  $\text{PSCl}_3\text{-CH}_3\text{CONMe}_2$ . 1 — 5.9 м. д.  $\text{Cl}_2\text{POO}^-$ , 2 — 43.9 м. д.  $\text{Cl}_2\text{POS}^-$ , 3 — 32.9 м. д.  $\text{PSCl}_3$ .

С целью однозначного подтверждения роли дихлортиофосфат-аниона как тионирующего агента нами осуществлен его синтез и последующее взаимодействие с амидом. Дихлортиофосфат-анион был генерирован нами контролируемым гидролизом  $\text{PSCl}_3$  в присутствии триэтиламина.



Образовавшуюся смесь дихлортиофосфата и хлорида триэтиламмония (IX) непосредственно использовали при тионировании. Взаимодействие соединения (IX) с ДМФА и диметилацетамаидом в растворе хлороформа при комнатной температуре идет практически количественно и приводит к соответствующим тиоамидам. В этом варианте соотношения реагентов эквимольны, а выходы тиоамида превышают 90%. Таким образом, в отличие от реакции с  $\text{PSCl}_3$  удается достичь полной конверсии амида в тиоамид.

Следует отметить, что предложенный метод базируется на легкодоступных реагентах, позволяет достигнуть выходов продуктов реакции, близких к количественным, и имеет перспективы широкого синтетического использования.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  растворов веществ в  $\text{CHCl}_3$  ( $^{31}\text{P}$ ) и  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$ ) регистрировали на приборе Varian VXR-300, рабочие частоты 121.42 и 299.95 МГц соответственно. Химические сдвиги приведены относительно внешнего стандарта — 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ) и внутреннего стандарта — ТМС ( $^1\text{H}$ ). Реакции проводили в безводных условиях в токе сухого аргона. Содержание компонентов в реакционной смеси определяли по интегральным интенсивностям соответствующих сигналов в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$ .

Константы диметилтиоформамаида (IV) и диметилтиоацетамаида (VIII), синтезированных в процессе работы, совпадают с литературными данными [12, 13].

**Диметилтиоформамаид (IV).** а. Раствор 5 г  $\text{PSCl}_3$  и 4.2 г абсолютного ДМФА в 30 мл безводного хлороформа перемешивали при 20°C до полного исчезновения сигнала  $\text{PSCl}_3$  (32.9 м. д.) в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Реакция заканчивалась через 5 сут. Реакционную массу разбавляли 50 мл воды, диметилтиоформамаид экстрагировали 30 мл хлороформа, экстракт высушивали сульфатом натрия, раствори-

гель удаляли в вакууме. Получали диметилтиоформамид, содержащий 5% ДМФА. После вакуумной перегонки получали чистый диметилтиоформамид, т. кип. 96–97°C (12 мм рт. ст.), выход 42%.

б. К раствору 5 г тиохлороксида фосфора и 2.9 г триэтиламина в безводном хлороформе при 20°C прибавляли по каплям 0.5 г воды, оставляли на 16 ч при комнатной температуре до полного превращения  $\text{PSCl}_3$  в дихлортиофосфат-анион. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: –43. К полученному раствору аниона (IX) в хлороформе прибавляли 2.1 г ДМФА при 20°C, защищая реакционную смесь от влаги воздуха, и перемешивали 4 ч до исчезновения в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  сигнала, соответствующего дихлортиофосфат-аниону. Реакционную смесь разбавляли 50 мл воды, диметилтиоформамид экстрагировали 30 мл хлороформа, экстракт высушивали сульфатом натрия, растворитель удаляли при пониженном давлении, перегоняли продукт в вакууме. Выход 91%.

**2,6-Диметил-4-гиа-2,6-дiazониагексадиен-2,5-дихлорфосфат хлорид (V).** а. Раствор 5 г  $\text{PSCl}_3$  и 4.2 г абсолютного ДМФА в 30 мл безводного хлороформа выдерживали при 20°C до полного исчезновения сигнала  $\text{PSCl}_3$  (32.9 м. д.) в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Реакция заканчивалась через 5 сут. Растворитель удаляли в вакууме, кристаллический осадок промывали абсолютным диэтиловым эфиром, высушивали в вакууме масляного насоса. Выделили 6.0 г соли (V). Выход 97%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 3.29 с (6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ), 8.26 с (1H, CH). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: –5.0 с. Найдено, %: С 22.11; Н 4.12; Cl 33.70; N 8.67; P 10.41; S 9.97.  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}$ . Вычислено, %: С 22.83; Н 4.47; Cl 33.70; N 8.87; P 9.81; S 10.16.

б. Раствор 2.1 г хлороксида фосфора и 1 г абсолютного ДМФА в 15 мл безводного хлороформа выдержали при 20°C 16 ч до полного превращения  $\text{POCl}_3$  в дихлорфосфат-анион. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: –6.1. К полученному раствору прибавили 1.2 г диметилтиоформамида. Через 1 ч фиксировали образование соли (V), выделение которой проводили так же, как в методе а. Выделили 4.1 г соли (V). Выход 96%. Константы соединений, полученных обоими методами, полностью совпадают.

**Гидролиз соединения (V).** К 5 г сухой соли (V) при охлаждении ледяной водой и перемешивании добавляли по каплям 30 мл воды. Диметилтиоформамид экстрагировали хлороформом, экстракт высушивали сульфатом натрия, растворитель удаляли

в вакууме, а остаток подвергали вакуумной перегонке. Выход 42%.

**Диметилтиоацетамид (VIII).** а. Диметилтиоацетамид (VIII) получен аналогично диметилтиоформамиду по методу а из  $\text{PSCl}_3$  и диметилацетида. Продолжительность реакции 45 сут, т. кип. 105–106°C (12 мм рт. ст.), выход 41%.

б. Диметилтиоацетамид (VIII) получен аналогично диметилтиоформамиду по методу б из дихлортиофосфата триэтиламмония (IX) и диметилацетида. Реакция заканчивалась за 16 ч, выход 93%.

**Хлорид 2,3,5,6-Тетраметил-4-гиа-2,6-дiazониагексадиен-2,5-дихлорфосфата (VII)** синтезирован аналогично соединению (V). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.54 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.24 с [6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ]. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: –4.9 с. В результате гидролиза соли (VII) с выходом 43% выделен диметилтиоацетамид.

#### Список литературы

- [1] Metzger J.V. // Comprehensive Heterocyclic Chemistry / Eds. A.R. Katritzky, C.W. Rees. Oxford: Pergamon Press, 1984. Vol. 6. P. 235, 294.
- [2] Franz J.E., Dhingra O.P. // Comprehensive Heterocyclic Chemistry / Eds. A.R. Katritzky, C.W. Rees. Oxford: Pergamon Press, 1984. Vol. 6. P. 463, 492.
- [3] Hurd R.N., De La Mater G. // Chem. Rev. 1961. Vol. 61. N 1. P. 45.
- [4] Кулиев А.Б., Абдуллаева М.И., Ахадов Н.О. // ЖПХ. 1984. Т. 57. № 8. С. 1835.
- [5] Scheibyl S., Pedersen B.S., Lawesson S.-O. // Bull. Soc. chim. Belg. 1978. Vol. 87. N 3. P. 229.
- [6] Yde B., Yousif N.M., Pedersen B.S., Thomsen J., Lawesson S.-O. // Tetrahedron. 1984. Vol. 40. N 11. P. 2047.
- [7] Cherkasov R.A., Kutyrev G.A., Pudovik A.N. // Tetrahedron. 1985. Vol. 41. N 13. P. 2567.
- [8] Bodine J.J., Kaloustian M.K. // Synth. Commun. 1982. Vol. 12. N 10. P. 787.
- [9] Ishii Y., Hirabayashi T., Imaeda H. Пат. 40441 (1974). Япония // С. А. 1975. Vol. 82. 156074f.
- [10] Ilankumaran P., Ramesha A.R., Chandrasekaran S. // Tetrahedron Lett. 1995. Vol. 36. N 45. P. 8311.
- [11] Pedersen B.S., Lawesson S.-O. // Bull. Soc. chim. Belg. 1977. Vol. 86. N 9. P. 693.
- [12] Brillion D. // Synth. Commun. 1990. Vol. 20. N 19. P. 3085.
- [13] Kanthehner W., Haug E., Farkas M. // Lieb. Ann. 1982. Bd 1982. N 8. S. 1582.