

Usporedna analiza oksidativnih postupaka sinteze *N*-alkil, *N,N*-dialkil i *N*-cikloalkil-*O*-izobutil tionkarbamata

Milica Ž. Sovrlić¹, Milutin M. Milosavljević², Aleksandar D. Marinković³, Jasmina S. Đukanović³, Danijela V. Brković³, Sandra S. Konstantinović⁴

¹Institut Kirilo Savić, Beograd, Srbija

²Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Kosovskoj Mitrovici, Kosovska Mitrovica, Srbija

³Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

⁴Tehnološki fakultet Leskovac, Univerzitet u Nišu, Leskovac, Srbija

Izvod

U radu je prikazana optimizovana sinteza *N*-alkil-, *N,N*-dialkil- i *N*-cikloalkil-*O*-izobutiltionkarbamata reakcijom aminolize natrijum-izobutilksantogenacetata (NaIBXAc) i primarnih, sekundarnih i cikloalkilamina. Takođe, dat je pregled uporednih postupaka sinteze tionkarbamata polazeći od kalijum-izobutilksantata (KiBX) i odgovarajućih amina u prisustvu različitih oksidacionih sredstava: vodonik-peroksida, natrijum-hipohlorita i kalijum-peroksodisulfata kao novog oksidacionog sredstva. Struktura sintetisanih jedinjenja potvrđena je FTIR, ¹H- i ¹³C-NMR i MS instrumentalnim metodama i elementarnom analizom, a čistoća je određena gasnom hromatografskom metodom. Deset sintetisanih tionkarbamata su prvi put okarakterisani i predstavljaju nova jedinjenja. Sintetisana jedinjenja mogu naći primenu kao selektivni reagensi za flotaciju rude bakra i cinka. Opisane postupke karakteriše visok stepen konverzije i čistoća proizvoda, blagi reakcioni uslovi bez upotrebe organskih rastvarača kao reakcionog medijuma, a neki su tehnološki primenljivi na industrijskom nivou proizvodnje.

Ključne reči: kalijum-izobutilksantogenat; natrijum-hipohlorit; izobutiltionkarbamata; aminoliza; oksidacija; katalizator.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Tiokarbamati su jedinjenja koja predstavljaju derivate tiokarbaminske kiseline [1] i to tiol- i tionestre. Njihove strukturne karakteristike, kao što je direktna veza tioacil-grupe i azota, doprinose njihovoj izraženoj biološkoj aktivnosti [2]. Ova jedinjenja poseduju veoma širok spektar delovanja, pa se industrijski proizvode (patentirani postupci) i koriste kao fungicidi [3-5], baktericidi [4,6], herbicidi [7,8], germicidi [9], pesticidi [10–12] i insekticidi [13,14]. Takođe, alkiltionkarbamati nalaze primenu kao ubrzivači polimerizacije i selektivni flotoreagensi [15]. Tiokarbamati se mogu dobiti reakcijom *O,S*-diestradiotkarbonske kiseline u vodenom ili alkoholnom rastvoru sa primarnim ili sekundarnim aminima, kao i reakcijom hlorida *O*-estra monotiokarbaminske kiseline sa aminima [16]. Tiokarbamati se takođe dobijaju reakcijom, u jednom stupnju, alkalnih ksantata, amina i oksidacionog sredstva [17]. Sinteza tiokarbamata iz tiola i izocijanata se može izvoditi u prisustvu katalizatora sa i bez prisustva rastvarača [18]. Osim poznatih postupaka sinteze [19-23], tiokarbamati se mogu dobiti i reakcijom natrijum- ili kalijum-ksantata u vodenom rastvoru sa primarnim ili sekundarnim ami-

Prepiska: A.D. Marinković, Katedra za organsku hemiju, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Srbija.

E-pošta: marinko@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 4. maj, 2011

Rad prihvaćen: 27. maj, 2011

NAUČNI RAD

UDK 547.495.2.05:66.094.944.2

Hem. Ind. 65 (5) 541–549 (2011)

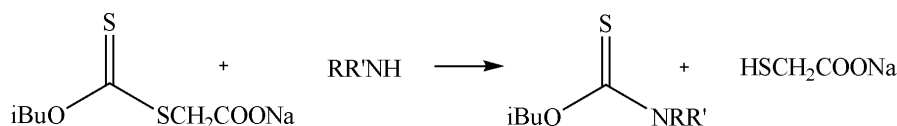
doi: 10.2298/HEMIND110504038S

nima i prisustvu elementarnog sumpora [24]. Tiokarbamati se mogu dobiti i reakcijom ksantata i amina u prisustvu nikal(II)-sulfata heptahidrata kao katalizatora [25], a reakcijom oksidacije aaminskih soli ksantogene kiseline pomoću vodonik-peroksida ili natrijum-hipohlorita ostvaruje se visok prinos izopropiltionkarbamata [26]. Oksidacijom aaminskih soli ditiokarbaminskih kiselina pomoću amonijum-peroksodisulfata kao oksidacionog sredstva dobijaju se tiuramdisulfidi [27], pa je analogno upotrebljen kalijum-peroksodisulfat u reakciji oksidacije aaminskih soli ksantogene kiseline u cilju dobijanja tionkarbamata u ovom radu.

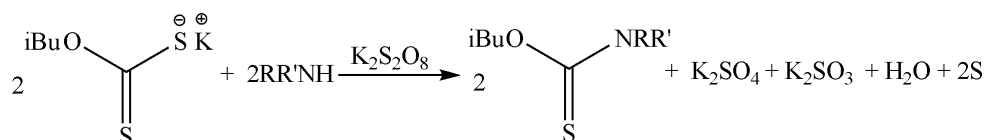
U ovom radu su opisani postupci sinteze *N*-alkil-, *N,N*-dialkil- i *N*-cikloalkil-*O*-izobutiltionkarbamata reakcijom natrijumove soli izobutilksantogen sirćetne kiseline (NaIBXAc) i odgovarajućih amina (slika 1). Takođe su predstavljena i tri uporedna postupka sinteze polazeći od kalijum-izobutilksantata i amina u prisustvu različitih oksidacionih sredstava: kalijum-peroksodisulfata (slika 2), vodonik-peroksida i natrijum-hipohlorita [26].

EKSPERIMENTALNI DEO

U eksperimentalnom delu rada je izvršena sinteza *N*-alkil-, *N,N*-dialkil- i *N*-cikloalkil-*O*-izobutiltionkarbamata primenom oksidativnih postupaka sinteze, a nova jedinjenja su okarakterisana FTIR, ¹H- i ¹³C-NMR spektroskopskim metodama (tabele 1 i 2). Čistoća je odre-



Slika 1. Sintaza *N*-alkil-, *N,N*-dialkil- i *N*-cikloalkil-*O*-izobutiltionkarbamata aminolizom natrijum-izobutilksantogenacetata.
Figure 1. Synthesis of *N*-alkyl, *N,N*-dialkyl and *N*-cykloalkyl-*O*-isobutylthioncarbamates by aminolysis of sodium-isobutylxantogenacetate.



Slika 2. Sintaza *N*-alkil-, *N,N*-dialkil- i *N*-cikloalkil-*O*-izobutiltionkarbamata reakcijom kalijum-izobutilksantata i amina u prisustvu kalijum-peroksodisulfata.
Figure 2. Synthesis of *N*-alkyl, *N,N*-dialkyl and *N*-cykloalkyl-*O*-isobutylthion-carbamates from potassium isobutylxanthate and amines in presence of potassium peroxodisulfate.

đena gasno-hromatografskom metodom i potvrđena određivanjem elementarnog sastava (tabela 1).

Optimizacija postupka sinteze aminolizom NaIBXAc sa *n*-propilaminom izvršena je u odnosu na vreme reakcije i molski odnos NaIBXAc i amina, a zatim je izvršena sinteza *N*-alkil-, *N,N*-dialkil- i *N*-cikloalkil-*O*-izobutiltionkarbamata prema definisanom optimalnom postupku. Takođe, dat je postupak sinteze oksidacijom aminske soli izobutil ksantogene kiseline pomoću različitih oksidacionih sredstava: novog oksidacionog sredstva kalijum-peroksodisulfata, kao i vodonik-peroksida i natrijum-hipohlorita [26]. Deset jedinjenja koja imaju sledeće *N*-alkil supstituente: *n*-propil, *sek*-butil, izopropil, izobutil, izopentil, ciklopropil, ciklopentil, cikloheksil, di-*n*-propil i di-*n*-butil su nova jedinjenja.

Sinteza natrijum-hloracetata (NaClAc)

Natrijum-hloracetat je sintetisan prema literaturnom postupku [15].

Sinteza natrijum-izobutilksantogenacetata (NaIBXAc)

U trogrli balon od 250 cm^3 opremljen magnetnom mešalicom, povratnim kondenzatorom, termometrom i levkom za kapanje stavi se 16,8 g (0,08 mol) 89% kalijum-izobutilksantogenata i doda 50 cm^3 vode. Supstanca se rastvori uz mešanje (pH 12, temperatura rastvora opada). Nakon potpunog rastvaranja, dodaje se pomoću levka za kapanje 15 cm^3 (0,08 mol) 35,2% rastvora NaClAc u toku jednog sata, uz održavanje temperature od 28 do $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Ukoliko se radi sa prečišćenim KIBX , čiji rastvor ima pH 7, dodatkom natrijum-karbonata podešava se pH na 12. Prinos je 88,6%.

Opšti postupak sinteze tionkarbamata aminolizom natrijum-izobutilksantogenacetata (metod A)

U trogrli balon od 250 cm^3 opremljen magnetnom mešalicom, povratnim kondenzatorom, termometrom i levkom za kapanje doda se $65,0 \text{ cm}^3$ (0,08 mol) NaIBXAc , uključi mešalica i lagano, pomoću levka za kapanje, do-

daje 0,16 mol amina. Temperatura počinje da raste do $35 \text{ }^\circ\text{C}$ i u toku pola sata se održava na toj vrednosti, a zatim počinje da opada. Zagrevanjem se temperatura reakcione smeše podigne na $45 \text{ }^\circ\text{C}$ i nastavi mešanje još jedan čas. Boja reakcione smeše od žute prelazi u smeđu i na kraju do blede plave, kada je reakcija završena. Nakon hlađenja, reakciona smeša se prebaci u levak za odvajanje, odvaja organska faza od vodenog dela, zakiseli rastvorom hlorovodonične kiseline (1:1) do pH 2. Nakon odvajanja organski sloj se ispira dva puta toplom destilovanom vodom, suši anhidrovanim natrijum-sulfatom i prečisti frakcionom vakuum destilacijom.

Optimizacija sinteze *N-n*-propil-*O*-izobutiltionkarbamata (metod A) u odnosu na molski odnos reaktanata

Na način analogan metodu A, izvršena je sinteza *N-n*-propil-*O*-izobutiltionkarbamata, pri čemu je menjana količina *n*-propilamina: 0,14 mol, primer 2; 0,12 mol, primer 3; 0,10 mol, primer 4; 0,08 mol, primer 5 i 0,06 mol, primer 6.

Optimizacija sinteze *N-n*-propil-*O*-izobutiltionkarbamata (metod A) u odnosu na vreme reakcije

Na način analogan metodu A, izvršena je sinteza *N-n*-propil-*O*-izobutiltionkarbamata, pri čemu je varirano ukupno vreme reakcije (početno vreme kada je reakcija egzotermna i naknadno zagrevanje) pri konstantnom molskom odnosu reaktanata, i to: 1,2 h, primer 7; 1,4 h, primer 8; 2,0 h, primer 9 i 2,5 h, primer 10.

Opšti postupak sinteze tionkarbamata iz kalijum-izobutilksantata i amina u prisustvu vodonik-peroksida (metod B)

Na način analogan prethodno opisanom postupku [26] izvršena je sinteza tionkarbamata u prisustvu vodonik-peroksida kao oksidacionog sredstva.

Opšti postupak sinteze tionkarbamata iz kalijum-izobutilsantata i amina u prisustvu natrijum-hipohlorita (metod C)

Na način analogan prethodno opisanom postupku [26] izvršena je sinteza tionkarbamata u prisustvu natrijum-hipohlorita kao oksidacionog sredstva.

Opšti postupak sinteze tionkarbamata iz kalijum-izobutilsantata i amina u prisustvu kalijum-peroksodisulfata (metod D)

U trogri balon od 500 cm³ opremljen povratnim kondenzatorom, levkom za ukapavanje, termometrom i magnetnom mešalicom doda se 0,250 mol 88,0% kalijum-izobutilsantogenata i 100 cm³ vode. Nakon rastvaranja uz mešanje, dodaje se 0,137 mol rastvor aminosulfata [26] pri čemu nastaje aminska so ksantogene kiseline. Nakon toga dodaje se postepeno, pomoću levka za kapanje, pripremljen rastvor kalijum-peroksodisulfata, 35,5 g (0,130 mol) 98% kalijum-peroksodisulfata rastvori se u 75 cm³ vode, u toku 1,0 h održavajući temperaturu reakcione smeše od 25 do 30 °C. Prilikom dodavanja rastvora kalijum-peroksodisulfata suspenzija aminske soli ksantogene kiseline prelazi u rastvor, kada je reakcija završena. Reakciona smeša se filtrira pomoću Bihnerovog levka, izdvaja se sumpor kao filtraciona pogača, a filtrat je tionkarbamat dispergovan u vodenoj fazi. Filtrat se prebaci u levak za odvajanje, tionkarbamat ekstrahuje dva puta sa po 50 cm³ dietiletra, organska faza suši anhidrovanim natrijum-sulfatom i prečišćava vakuum destilacijom.

Strukturna instrumentalna analiza

¹H-NMR spektri su snimani na aparatu Bruker AC 250, na 250 MHz pri snimanju ¹H-NMR i 62,89 MHz pri

snimanju ¹³C-NMR spektara. Spektri su snimani na sobnoj temperaturi u deuterisanom hloroformu (CDCl₃) u 5 mm kivetama. Hemijska pomeranja su izražena u ppm (δ) vrednostima u odnosu na TMS (tetrametilsilan) u ¹H-NMR spektrima i rezidualni signal rastvarača u ¹³C-NMR spektrima (tabela 1).

El (eng. *Electron Impact*) maseni spektri su snimani na aparatu Thermo Finnigan Polaris Q, masenom spektrometru sa jonskim trapom, koji uključuje Trace GC 2000 (ThermoFinnigan, Austin, TX, USA), integrisani GC-MS/MS sistem. DIP (eng. *Direct Insertion Probe*) mod je korišćen za nanošenje uzoraka u kolonu. Jonizacioni uslovi: temperature jonskog izvora 200 °C, maksimalna energija pobuđivanja elektrona 70 eV, jačina struje 150 μ A.

FTIR spektri su snimani u transmisionom modu na aparatu BOMEM MB series (Hartmann&Braun).

Elementarna analiza je urađena na aparatu Vario EL III, a dobijeni rezultati analize su u saglasni sa izračunatim vrednostima ($\pm 0,3\%$).

Gasnohromatografska analiza

Gasnohromatografska analiza je rađena na aparatu Perkin-Elmer 8700, koji je opremljen plameno-jonizujućim detektorom i punjenom kolonom sa 5% OV-210 na Gas-Chrom Q: dužina 2 m, prečnik 0,3175 cm (1/8 in.). Uslovi izvođenja GC analize:

- temperatura injektora: 250 °C,
- temperatura detektora: 270 °C,
- temperatura kolone programski mod: 50 °C (5 min) \rightarrow 10 °C/min \rightarrow 130 °C (15 min),
- noseći gas: azot (čistoća 99,99%), protok 1 cm³ min⁻¹,
- protok vazduha: 250 cm³/min (čistoća 99,99%) i
- protok vodonika: 25 cm³/min (čistoća 99,99%).

Tabela 1. ¹H- i ¹³C-NMR podaci, i rezultati elementarne analize sintetisanih N-alkil, N,N-dialkil i N-cikloalkil-O-izobutiltionkarbamata (s, singlet; d, dublet; dd, dupli dublet; t, triplet; q, kvartet; dq, dupli kvartet; qv, kvintet; sex, sekstet; hept, heptet; m, multiplet; Cpr, ciklopropanski prsten; Cpent, ciklopentanski prsten; Chexs, cikloheksanski prsten (numeracija počinje sa atomom azota i kiseonika)
Table 1. ¹H- and ¹³C-NMR data, and results of elemental analysis of synthesized N-alkyl, N,N-dialkyl i N-cycloalkyl-O-isobutyl thioncarbamates

Jedinjenje ^a	¹ H-NMR ^b (δ / ppm)	¹³ C-NMR (δ / ppm)	Elementarna analiza (izračunato i nađeno)
2	6,40 (1H, d, J = 6,6 Hz, N-H), 4,13–4,27 (2H, q, OCH ₂), 3,20–3,57 (2H, dq, NCH ₂), 1,94–2,15 (1H, hex, CH(CH ₃) ₂), 1,52–1,70 (2H, sex, CH ₂ CH ₃), 0,90–1,05 (9H, m, CH(CH ₃) ₂ , CH ₂ CH ₃)	189,8 (C=S), 77,69 (OCH ₂), 44,70 (NCH ₂), 27,70 (CH(CH ₃) ₂), 22,25 (CH ₂ CH ₃), 18,96 (CH(CH ₃) ₂), 1,20 (CH ₂ CH ₃)	%C 60,78; %H 10,66; %N 6,44; %O 7,36; %S 14,75 %C 60,81; %H 10,70; %N 6,39; %O 7,34; %S 14,76
4	6,20 (1H, d, J = 6,5 Hz, N-H), 4,12–4,26 (2H, dd, J = 6,4 Hz, OCH ₂), 3,76–3,90 (1H, qv, NCH), 1,92–2,19 (2H, m, CH ₂ CH ₃), 1,42–1,69 (4H, m, NCHCH ₃ i CH(CH ₃) ₂), 0,87–1,21 (9H, m, CH(CH ₃) ₂ i CH ₂ CH ₃)	189,16 (C=S), 77,64 (OCH ₂), 50,75 (NCH), 29,22 (CH ₂ CH ₃), 28,84 (CH(CH ₃) ₂), 19,87 (NCHCH ₃), 19,23 CH(CH ₃)CH ₃ , 18,96 (CH(CH ₃)CH ₃), 10,20 (CH ₂ CH ₃)	%C 63,62; %H 11,09; %N 5,71; %O 6,52; %S 13,07 %C 63,58; %H 11,16; %N 5,76; %O 6,46; %S 13,04
5	6,22 (1H, d, J = 6,8 Hz, N-H), 4,33–4,47 (1H, m, OCH ₂), 4,15–4,28 (1H dd, J = 6,7 Hz, NCH), 3,97–4,11 (1H, m, OCH ₂), 1,90–2,15 (1H, m, CH ₂ CH(CH ₃) ₂), 1,12–1,26 (6H, q, NCH(CH ₃) ₂), 0,94–1,01 (6H, t, CH ₂ CH(CH ₃) ₂)	189,12 (C=S), 77,66 (OCH ₂), 45,23 (NCH), 27,66 (CH ₂ CH(CH ₃) ₂), 22,18 (NCH(CH ₃)CH ₃), 21,76 (NCH(CH ₃)CH ₃), 18,94 (CH ₂ CH(CH ₃) ₂)	%C 54,81; %H 9,78; %N 7,99; %O 9,13; %S 18,29 %C 54,69; %H 9,82; %N 8,06; %O 9,15; %S 18,28

Tabela 1. Nastavak
Table 1. Continued

Jedinjenje ^a	¹ H-NMR (δ / ppm)	¹³ C-NMR (δ / ppm)	Elementarna analiza (izračunato i nađeno)
6	6,40 (1H, d, $J = 6,4$ Hz, N–H), 4,19–4,28 (2H, q, OCH ₂), 3,09–3,44 (2H, sex, NCH ₂), 1,90–2,19 (1H, m, NCH ₂ CH), 1,74–1,89 (1H, qv, OCH ₂ CH), 0,93–1,01 (12H, m, NCH ₂ CH(CH ₃) ₂ i OCH ₂ CH(CH ₃) ₂)	189,94(C=S), 77,75(OCH ₂), 50,40 (NCH ₂), 28,28 (NCH ₂ CH), 27,73 (OCH ₂ CH), 20,05 (NCH ₂ CH(CH ₃) ₂), 19,96 (OCH ₂ CH(CH ₃)CH ₃), 18,97 (OCH ₂ CH(CH ₃)CH ₃)	%C 54,81; %H 9,78; %N 7,99; %O 9,13; %S 18,29 %C 54,75; %H 9,85; %N 8,11; %O 9,18; %S 18,11
7	6,33 (1H, d, $J = 6,6$ Hz, N–H), 4,17–4,27 (2H, q, OCH ₂), 3,16–3,61 (2H, dq, NCH ₂), 1,89–2,15 (1H, m, NCH ₂ CH ₂ CH), 1,63–1,76 (1H, m, OCH ₂ CH), 1,38–1,56 (2H, m, NCH ₂ CH ₂), 0,87–1,01 (12H, m, OCH ₂ CH(CH ₃) ₂ i (NCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂)	189,63 (C=S), 77,67 (OCH ₂), 37,71 (NCH ₂), 37,29 (NCH ₂ CH ₂), 27,66 (OCH ₂ CH), 25,46 (NCH ₂ CH ₂ CH), 22,29 (NCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃), 22,16 (NCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃), 18,94 (OCH ₂ CH(CH ₃) ₂)	%C 59,07; %H 10,41; %N 6,89; %O 7,87; %S 15,77; %C 59,11; %H 10,38; %N 6,93; %O 7,82; %S 15,76
8	6,42 (1H, d, $J = 6,8$ Hz, N–H), 4,20–4,36 (2H, dd, $J = 6,7$ Hz, OCH ₂), 1,42–1,54 (2H, m, CH(CH ₃) ₂ i 1-Cpr), 0,82–0,97 (10H, m, CH(CH ₃) ₂ i 2-Cpr)	189,8 (C=S), 77,88 (OCH ₂), 28,21 (CH(CH ₃) ₂), 25,21 (1-Cpr) 20,56 (CH(CH ₃) ₂), 7,32 (2-Cpr)	%C 55,45; %H 8,73; %N 8,08; %O 9,23; %S 18,51 %C 55,34; %H 8,56; %N 8,21; %O 9,14; %S 18,65
9	6,32 (1H, d, $J = 6,6$ Hz, N–H), 4,16–4,27 (2H, dd, $J = 6,7$ Hz, OCH ₂), 1,81–2,15 (5H, m, 1- i 2-Cpent), 1,43–1,67 (7H, m, 3-Cpent i CH(CH ₃) ₂)	189,28(C=S), 77,78 (OCH ₂), 56,43 (C1-Cpent), 37,78 (C2-Cpent), 32,31 (C2-Cpent), 27,75 (CH(CH ₃) ₂), 23,56 (C3-Cpent), 23,03 (C3-Cpent), 18,99 (CH(CH ₃)CH ₃), 18,74 (CH(CH ₃)CH ₃)	%C 57,10; %H 10,12; %N 7,40; %O 8,45; %S 16,94 %C 57,14; %H 10,04; %N 7,45; %O 8,42; %S 16,95
10	6,23 (1H, d, $J = 6,4$ Hz, N–H), 3,66–3,74 (1H, m, 1-Cheks), 1,87–2,12 (2H, m, 2-Cheks), 1,50–1,78 (3H, m, 4- i 2-Cheks), 1,05–1,44 (6H, m, 3-Cheks, 4-Cheks i CH(CH ₃) ₂), 0,89–1,00 (6H, m, CH(CH ₃) ₂)	189,41(C=S), 77,62(OCH ₂), 52,29 (C1-Cheks), 32,39 (C2-Cheks), 32,05 (C2-Cheks), 27,64 (CH(CH ₃) ₂), 25,27 (C4-Cheks), 24,60 (C3-Cheks), 24,47 (C3-Cheks), 18,97 (CH(CH ₃) ₂)	%C 59,66; %H 9,51; %N 6,96; %O 7,95; %S 15,93 %C 59,64; %H 9,58; %N 6,90; %O 7,97; %S 15,91
12	4,19–4,22 (2H, d, $J = 6,5$ Hz, OCH ₃), 3,74– NCH ₂ (2H, sex, NCH ₂), 1,97–2,11 (1H, qv, CH), 1,52–1,82 (4H, m, 2(CH ₂ CH ₃)), 0,87–1,00 (12H, qv, N(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂ i CH(CH ₃) ₂)	187,76 (C=S), 77,64 (OCH ₂), 27,79 (CH(CH ₃) ₂), 21,20 N(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂ , 19,83 (CH(CH ₃)CH ₃), 19,08 (CH(CH ₃)CH ₃), 11,18 (CH ₂ CH ₃), 11,07 (CH ₂ CH ₃)	%C 61,35; %H 9,83; %N 6,50; %O 7,43; %S 14,89 %C 61,39; %H 9,78; %N 6,48; %O 7,50; %S 14,85
13	4,19–4,22 (2H, d, $J = 6,8$ Hz, OCH ₂), 3,70–3,77 (2H, t, N(CH ₂) CH ₂), 3,38–3,45 (2H, t, N(CH ₂)CH ₂), 1,50–1,75 (4H, m, N(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₂), 1,23–1,40 (5H, qv, 2(CH ₂ CH ₃) i CH(CH ₃) ₂), 0,90–1,00 (12H, m, CH(CH ₃) ₂ i 2(CH ₂ CH ₃))	187,59(C=S), 77,64 (OCH ₂), 48,65 (N(CH ₂) ₂), 29,99 (N(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₂), 28,70 (CH(CH ₃) ₂), 20,05 ((CH ₂) ₂ (CH ₃) ₂), 19,97(CH(CH ₃)CH ₃), 19,10 (CH(CH ₃)CH ₃), 13,71 (CH ₂ CH ₂ CH ₃), 13,66(CH ₂ CH ₂ CH ₃)	%C 57,10; %H 10,12; %N 7,40; %O 8,45; %S 16,94 %C 57,14; %H 10,16; %N 7,35; %O 8,43; %S 16,92

^aiBuOC(S)NHR; jedinjenje – supstituent: 1 – Et; 2 – Pr; 3 – nBu; 4 – sekBu; 5 – iPr; 6 – iBu; 7 – iPent; 8 – cPr; 9 – cPent; 10 – cHeks; iBuOC(S)NR₂: 11 – (Et)₂; 12 – (Pr)₂; 13 – (Bu)₂

Tabela 2. FTIR i MS podaci N-alkil, N,N-dialkil i N-cikloalkil-O-izobutiltionkarbamata
Table 2. FTIR and MS data of N-alkyl, N,N-dialkyl i N-cykloalkyl-O-isobutyl thioncarbamates

Jedinjenje	IR (ν_{\max} / cm ⁻¹)	MS (m/z)
2	3259, 3051, 2963, 2935, 2875, 2727, 1705, 1524, 1464, 1406, 1332, 1262, 1199, 1124, 1037, 989, 891, 780	175,29
4	3246, 2966, 2934, 2876, 2727, 1701, 1519, 1456, 1403, 1330, 1272, 1202, 1123, 1049, 1022, 998, 782, 723	189,32
5	3248, 2969, 2935, 2874, 1700, 1519, 1475, 1403, 1368, 1314, 1205, 1120, 1039, 96, 728	175,29
6	3252, 2961, 2934, 2873, 1522, 1468, 1406, 1385, 1332, 1201, 1126, 1090, 997	189,32
7	3259, 2959, 2935, 2873, 1522, 1469, 1405, 1367, 1326, 1243, 1194, 1125, 1046, 989	203,34
8	3244, 2967, 2938, 2876, 1526, 1474, 1412, 1392, 1338, 1212, 1134, 1088, 987	173,28
9	3251, 2960, 2872, 2111, 1698, 1653, 1519, 1470, 1404, 1347, 1293, 1203, 1168, 1088, 1050, 991, 964, 738, 653	201,33
10	3399, 3244, 2933, 2855, 2662, 2103, 1700, 1515, 1450, 1403, 1347, 1251, 1172, 1015, 970, 892, 744	215,36
12	2964, 2934, 2875, 2730, 1700, 1499, 1465, 1422, 1370, 1318, 1285, 1247, 1226, 1172, 1044, 965, 938, 894, 751	217,37
13	2960, 2933, 2873, 2732, 1735, 1690, 1652, 1501, 1466, 1423, 1274, 1210, 1170, 1042, 965, 916	245,42

REZULTATI I DISKUSIJA

Ovaj rad predstavlja nastavak ispitivanja mogućnosti primene poznatih i novih postupaka sinteze tionkarbamata sa ciljem osvajanja primenljivih metoda sinteze na poluindustrijskom nivou proizvodnje. Istraživanja u okviru rada su usmerena na ispitivanje mogućnosti primene poznatog metoda sinteze tionkarbamata iz NaiBXAc i amina [15] i primene osvojene tehnologije na poluindustrijskom nivou. Takođe, ispitane su metode sinteze polazeći iz kalijum-izobutillsantata i amina u prisustvu različitih oksidacionih sredstava: natrijum-hipohlorita, vodonik-peroksida i kalijum-peroksodisulfata. Sve navedene metode su eksperimentalno i tehnički prihvatljive za sinteze tionkarbamata na poluindustrijskom nivou i zadovoljavaju principe zelenih tehnologija.

U okviru ispitivanja sinteze tionkarbamata opisanom metodom A izvršena je optimizacija postupka sinteze NaiBXAc u odnosu na molski odnos reaktanata NaClAc i KiBX i pH reakcione sredine, bilo da je korišćen tehnički ili prečišćen KiBX. Rezultati optimizacije su dati u tabeli 3.

Kao što se može zaključiti iz tabele 1, promena molskog odnosa reaktanata nema uticaja na povećanje prinosa proizvoda (88,6% pri molskom odnosu 1:1; 89,0% pri molskom odnosu 1:1,2). Upotrebom prečišćenog KiBX, pri istom molskom odnosu reaktanata 1:1, prinos proizvoda raste na 94,6%.

Nastavak rada se odnosio na optimizaciju postupka sinteze *N-n-propil-O-izobutiltionkarbamata*, opisane metodom A, variranjem sledećih parametara sinteze: molskog odnosa reaktanata i vremena reakcije pri temperaturi od 35 do 45 °C. Rezultati ispitivanja pri definisanju optimalnih uslova sinteze *N-n-propil-O-izobutiltionkarbamata* predstavljeni su u tabeli 4.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4 uočava se da je optimalna količina upotrebljenog *n-propilamina* 0,16 mol, a NaiBXAc 0,08 mol, pri čemu je ostvaren prinos *N-n-propil-O-izobutiltionkarbamata* od 87,6%, za vremene od 1,5 h. Produžavanje vremena reakcije nema uticaja na prinos i čistoću proizvoda, dok smanjenje koncentracije amina na ekvivalentnu sa NaiBXAc i manju, značajno utiče na prinos i kvalitet proizvoda.

U tabeli 5 su prikazani rezultati prinosa i čistoće sintetisanih tionkarbamata prema metodu A dobijeni prema definisanim optimalnim uslovima sinteze.

Na osnovu rezultata predstavljenih u tabeli 3 uočava se da se primenom metoda A dobijaju zadovoljavajući prinosi i čistoća proizvoda. Osim toga, može se uočiti da su veći prinosi ostvareni u reakcijama NaiBXAc i sekundarnih amina nego sa primarnim aminima. Najveći prinos je ostvaren pri sintezi *N,N-dibutil-O-izobutiltionkarbamata*. Očigledno je da sterno ometanje nukleofilnog napada amina alkil grupama opada sa pomeranjem mesta račvanja, što se može konstatovati na osnovu povećanja prinosa kod *N-izoalkil-O-tionkarbamata* kod kojih je grananje alkil grupa udaljenije od atoma azota. Kod cikličnih amina prinos opada od cikloheksil-

Tabela 3. Uticaj molskog odnosa reaktanata i pH sredine na prinos NaiBXAc (vreme reakcije 1,0 h; temperatura 30 °C)
Table 3. Effect of reactants molar ratio and pH on yields of NaiBuXAc (reaction time 1.0 hour; temperature 30 °C)

Broj eksperimenta	KiBX, mol	NaMHA, mol	Molski odnos reaktanata	pH Reakcione smeše	Prinos, %
1	0,08	0,080	1,0:1,0	12	88,6
2	0,08	0,096	1,0:1,2	10	89,0
3 ^a	0,08	0,080	1,0:1,0	12	94,3

^aPrečišćen KiBX (pH podešen natrijum-karbonatom)

Tabela 4. Prinosi reakcije sinteze *N-n-propil-O-izobutiltionkarbamata* u zavisnosti od molskog odnosa reaktanata (NaiBXAc i *n-propilamina*) i vremena reakcije; temperatura reakcije od 35 do 45 °C

Table 4. Yields of the *N-n-propil-O-isobutyl thioncarbamata* with respect to reactants molar ratio (NaiBXAc and *n-propylamine*) and reaction time; reaction temperature: 35–45 °C

Primer	NaiBXAc, mol	<i>n</i> -Propilamin, mol	Vreme, h	Prinos, %	GC čistoća, %
1	0,08	0,16	1,5	87,6	99,1
2	0,08	0,14	1,5	87,5	98,6
3	0,08	0,12	1,5	85,0	97,9
4	0,08	0,10	1,5	82,2	97,8
5	0,08	0,08	1,5	70,6	86,8
6	0,08	0,06	1,5	55,2	78,8
7	0,08	0,16	1,2	86,9	97,8
8	0,08	0,16	1,4	87,2	98,8
9	0,08	0,16	2,0	87,7	99,1
10	0,08	0,16	2,5	87,6	99,2

Tabela 5. Prinosi i čistoća *N*-alkil, *N,N*-dialkil i *N*-cikloalkil-*O*-izobutiltionkarbamata dobijenih prema metodu A
 Table 5. Yields and purity of *N*-alkyl, *N,N*-dialkyl i *N*-cykloalkyl-*O*-isobutyl thion-carbamates obtained by method A

Amin	Reakciona temperatura, °C	Vreme, h	Temperatura ključanja, °C (20 mm Hg)	GC čistoća, %	Prinos, %
EtNH ₂	30–40	1,5	120–122	98,2	80,2
nPrNH ₂	35–45	1,5	130–132	99,1	87,6
nBuNH ₂	35–50	2,0	140–142	98,3	82,5
sekBuNH ₂	30–48	2,1	137–139	99,2	82,4
iPrNH ₂	32–50	2,5	128–130	99,4	80,1
iBuNH ₂	34–50	2,0	148–150	98,7	86,6
iPentNH ₂	32–50	1,7	192–193	99,1	87,2
cPrNH ₂	30–40	2,0	134–136	97,6	70,1
cPentNH ₂	32–55	2,0	180–182	97,9	76,6
cHeksNH ₂	30–55	2,5	179–180	98,8	80,9
Et ₂ NH	30–50	2,0	144–146	98,4	88,0
Pr ₂ NH	30–50	2,0	178–179	99,0	90,3
Bu ₂ NH	30–50	1,7	192–194	99,3	92,6

prema ciklopropilaminu. Takav rezultat ukazuje da je uticaj sternog efekta različitih konformacionih oblika cikličnih amina najmanji kod cikloheksilamina, što ukazuje na izraženiju reaktivnost amino grupe u ekvatorijalnom položaju cikloheksilamina. Na osnovu iznetog može se konstatovati da na povećanje reaktivnosti utiče pozitivan induktivni efekat alkil grupa, a da sterna efekat manje utiče, i to najviše kod cikličnih amina, na reaktivnost a time i na prinos tionkarbamata.

Prinosi i čistoće sintetisanih *N*-alkil-, *N,N*-dialkil- i *N*-cikloalkil-*O*-izobutiltionkarbamata, dobijenih prema metodama B, C i D, upotrebom različitih oksidacionih sredstava, prikazani su u tabeli 6.

Kao što se iz tabele 6 može uočiti, na osnovu ostvarenih prinosa proizvoda reakcija, najefikasnije oksida-

ciono sredstvo je kalijum-peroksodisulfat, zatim vodonik-peroksid, a najmanji prinosi su postignuti upotrebom natrijum-hipohlorita. Razmatranjem rezultata prikazanih u tabelama 4 i 5 može se zaključiti da su prinosi relativno bliski i nešto veći pri oksidativnim postupcima u odnosu na prinose dobijene primenom metoda A. Analiza uticaja primenjene metode sinteze na prinos i kvalitet proizvoda bi neizostavno vodila ka analizi mehanizama ispitivanih reakcija. Brzine reakcije sinteze tionkarbamata primenom metoda A je određena nukleofilnošću amina tj. brzinom napada amina na tioacilnu grupu. Brzina reakcije zavisi od koncentracije oba reaktanta, a prilaz nukleofila zavisi od strukture alkil ostatka i strukture supstrata [15]. Određeni zaključci se mogu izvesti iz tabela 5 i 6, ali za detaljno definisanje

Tabela 6. Prinosi i čistoća *N*-alkil, *N,N*-dialkil i *N*-cikloalkil-*O*-izobutiltionkarbamata dobijeni primenom različitih oksidacionih sredstava

Table 6. Yields and purity of *N*-alkyl, *N,N*-dialkyl i *N*-cykloalkyl-*O*-isobutyl thion-carbamates obtained by the use of different oxidants

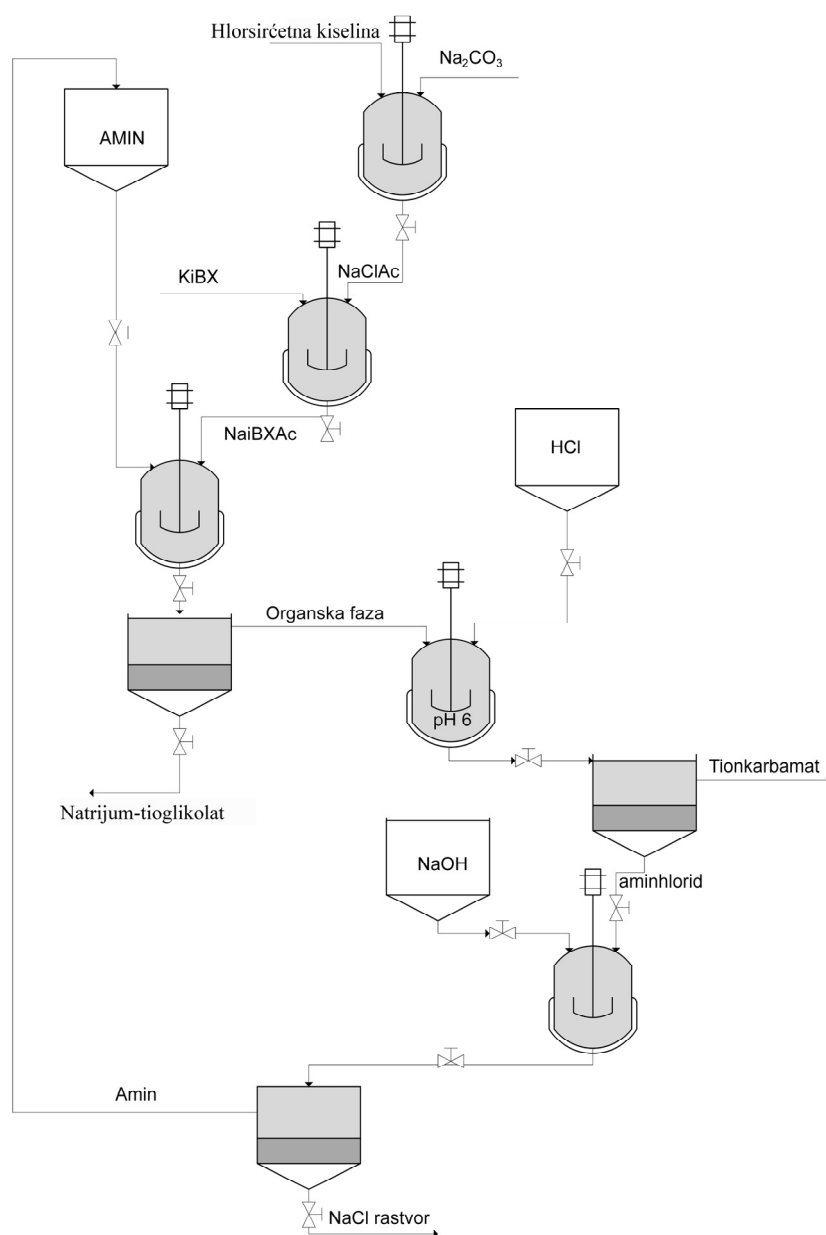
Jedinjenje	Prinos, %			GC čistoća, %		
	H ₂ O ₂ ^a	NaOCl ^b	K ₂ S ₂ O ₈ ^c	H ₂ O ₂	NaOCl	K ₂ S ₂ O ₈
iBuOC(S)NH ₂	87,2	85,1	90,3	98,5	98,3	98,6
iBuOC(S)NHPr	88,6	86,5	91,7	97,3	97,5	97,2
iBuOC(S)NHnBu	89,5	86,8	92,6	99,0	99,1	99,2
iBuOC(S)NHsBu	89,3	87,2	92,4	99,4	99,3	99,1
iBuOC(S)NHPr	87,1	85,0	90,2	99,2	99,0	99,2
iBuOC(S)NHsBu	93,6	92,5	96,7	97,0	97,2	97,8
iBuOC(S)NHPr	94,1	92,0	97,3	97,5	97,7	97,9
iBuOC(S)NHcPr	77,4	75,6	80,2	97,8	98,0	98,6
iBuOC(S)NHcPent	83,6	82,4	86,7	98,0	98,1	98,5
iBuOC(S)NHcHeks	87,7	85,6	90,8	97,0	97,2	97,9
iBuOC(S)N(Et) ₂	93,8	91,7	96,5	97,4	97,6	97,5
iBuOC(S)N(Pr) ₂	95,2	94,0	98,0	98,0	98,1	98,8
iBuOC(S)N(Bu) ₂	95,9	95,1	98,2	97,0	97,2	97,9

^aMetod B; ^bmetod C; ^cmetod D

mehanizma reakcije neophodno je uraditi ispitivanje kinetike sistema i određivanje aktivacionih termodinamičkih veličina. Mehanizam reakcije sinteze tionkarbamata iz KiBX i amina u prisustvu oksidacionog sredstva se sastoji iz dva koraka: prvi, oksidacije ksantata u diksantogenat – brz proces, i drugi koji određuje brzinu ukupne reakcije sistema tj. nukleofilne heterolize persulfidne veze [28], kada se kao proizvod dobija tionkarbamat. Konstatovano je da se pri sintezi *N*-alkil-, *N,N*-dialkil-*O*-etil- i *O*-izopropiltionkarbamata [26] ostvaruju manji prinosi u prisustvu natrijum-hipohlorita, što je i slučaj pri sintezi *N*-alkil-, *N,N*-dialkil i *N*-cikloalkil-

-*O*-izobutiltionkarbamata. Pretpostavljeno je da aktivni hlor gradi hloraminske derivate koji ne mogu da izvrše nukleofilnu heterolizu disulfidne veze diksantogenata [28], što utiče na smanjenje prinosa tionkarbamata.

Na osnovu rezultata laboratorijskih ispitivanja sinteze *N*-alkil-, *N,N*-dialkil i *N*-cikloalkil-*O*-izobutiltionkarbamata, dobijenih u ovom radu, izvršene su poluindustrijske sinteze *N*-etil-*O*-izobutiltionkarbamata, *N,N*-di-*n*-propil-*O*-izobutiltionkarbamata i *N,N*-di-*n*-butil-*O*-izobutiltionkarbamata reakcijom aminolize NaIBXAc prema priloženoj tehnološkoj šemi prikazanoj na slici 3. Rezultati poluindustrijskih sinteza su dati u tabeli 7.



Slika 3. Tehnološka šema poluindustrijskog postupka sinteze *N*-alkil-, *N,N*-dialkil- i *N*-cikloalkil-*O*-izobutiltionkarbamata aminolizom NaIBXAc .

Figure 3. Technological scheme of semi-industrial procedure for production of *N*-alkyl-, *N,N*-dialkyl and *N*-cikloalkil-*O*-isobutyl thioncarbamate by aminolysis of NaIBXAc .

Tabela 7. Rezultati poluindustrijskih sinteza *N*-etil-, *N,N*-di-*n*-propil- i *N,N*-di-*n*-butil-*O*-izobutiltionkarbamata primenom metoda A
Table 7. Results of semi-industrial synthesis of *N*-ethyl-, *N,N*-di-*n*-propyl- and *N,N*-di-*n*-butylthiocarbamates according to method A

Proizvod	Reaktanti								Reakcioni uslovi		Sporedni proizvod		Proizvod	
	KiBX		ClCH ₂ COOH		Na ₂ CO ₃		Amin		Vreme	<i>t</i>	Tioglikolat		Prinos GC	
	kg	kmol	kg	kmol	kg	kmol	m ³	kmol	h	°C	kg	kg	%	%
iBuOC(S)NH ₂	210,0	1,0	95,0	1,0	53,0	0,5	0,16	2,0	1,5	30–40	590	132,2	82,1	99,4
iBuOC(S)N(nPr) ₂	210,0	1,0	95,0	1,0	53,0	0,5	0,26	2,0	2,0	30–50	620	199,8	91,2	98,7
iBuOC(S)N(nBu) ₂	210,0	1,0	95,0	1,0	53,0	0,5	0,33	2,0	1,7	30–50	670	227,8	93,0	99,2

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 7 može se zaključiti da je postignut visok stepen konverzije u sva tri prikazana primera. Najveći prinos ostvaren je pri sintezi *N,N*-di-butil-*O*-izobutil tionkarbamata 93,0%, što potvrđuje reproduktivnost rezultata dobijenih na laboratorijskom nivou sinteze. Dobijeni proizvodi imaju visok stepen čistoće koji je potvrđen GC metodom, a takav rezultat ukazuje da su definisani optimalni parametri sinteze u laboratorijskim uslovima primenjivi i na poluindustrijskom nivou.

ZAKLJUČAK

U radu je prikazan optimalan laboratorijski postupak dobijanja *N*-alkil-, *N,N*-dialkil- i *N*-cikloalkil-*O*-izobutiltionkarbamata reakcijom aminolize NaIBXAc. Takođe, izvršena je sinteza tionkarbamata oksidacijom aaminskih soli ksantogene kiseline pomoću vodonik-peroksida, natrijum-hipohlorita i primenom kalijum-peroksodisulfata kao novog oksidacionog sredstva. Reakcijom aminolize se postižu zadovoljavajući prinosi i kvalitet proizvoda, niži prinosi su ostvareni u katalitičkim reakcijama, dok u reakcijama oksidacije aaminskih soli ksantogene kiseline najveći prinos se ostvaruje upotrebom kalijum-peroksodisulfata. Struktura sintetisanih jedinjenja je potvrđena FTIR, ¹H- i ¹³C-NMR spektroskopijom, kao i MS spektrometrijom, a čistoća je određena GC analizom.

Na osnovu reproduktivnih rezultata koji se karakterišu visokim stepenom konverzije predloženo je moguće poluindustrijsko rešenje definisanog laboratorijskog postupka sinteze tiokarbamata aminolizom NaIBXAc. Uzimajući u obzir značaj sintetisanih jedinjenja kao selektivnih flotoreagenasa primenom novih postupaka njihove sinteze ostvaruju se značajna poboljšanja u pogledu: prinosa i čistoće dobijenih jedinjenja, jednostavnosti postupka, malog uticaja na životnu sredinu i kratkog vremena izvođenja sinteze u odnosu na poznate postupke sinteze.

Zahvalnica

Autori zahvaljuju Ministarstvu prosvete i nauke Republike Srbije za finansijsku podršku (Projekat 172013).

LITERATURA

- [1] W. Walter, K.D. Bode, Syntheses of thiocarbamates, *Angew. Chem. Eng. Ed.* **79** (1967) 281–293
- [2] А.Б. Глазрин, А.Н. Денисов, В.П. Талзи, Б.П. Савин, Тиокарбаматес, Промышленность по производству минеральные удобрения, сериз, химическая средства защиты растений, Научно-исследовательский институт Технических – экономических исследований, Москва, 1988, стр. 1–32
- [3] D. Minić, Hemija pesticida, Beograd, 1944, str. 282.
- [4] P.T. Agrawal, Y.A. Ali, S.P. Deshmukh, Antibacterial and antifungal activities of some novel *N*-lactosides, *Int. J. Chem. Sci.* **7** (2009) 775–783
- [5] Y. Zhou, L. Wang, L. Han, F. Meng, C. Yang, Synthesis, antifungal activities, and potential detoxification of *N*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -*D*-glucopyranosyl)thiocarbamates, *Carbohydr. Res.* **344** (2009) 1289–1296
- [6] V.P. Savin, V.P. Talzi, N.O. Bek, Carbon-13 and proton NMR studies of salts formed as a result of the reaction of heterocumulenes: carbon dioxide, carbonyl sulfide, and carbon disulfide with secondary amines, *Zh. Org. Khim.* **20** (1984) 1842–1851
- [7] M.M. Milosavljević, S. Ražić, Synthesis of *N*-alkyl *O*-ethylthiocarbamate and *N,N*-dialkylthiocarbamate and kinetics investigation by the integral mode of the tangential method, *Vaprosy himii i himicheskoi tehnologii* **3** (2005) 50–54 (na ruskom)
- [8] A. Gerstner, Herbicide formulation for direct application, DE102008032537, (2010)
- [9] F. Kunihiro, S. Kuniaki, O. Haruki, Germicidal and acaricidal compositions, US4101670, (1978)
- [10] J.K. Rinehart, *S*-naphthyl *N*-alkylthiolcarbamates, US4059609, (1977)
- [11] J.K. Rinehart, Method of controlling pea aphids, US4055656, (1977)
- [12] M. Kuchikata, H. Ikari, H. Kuyama, Metallic salts of polydithio-carbamic acid as microbiocides and algicides, JP54028817, (1979)
- [13] F. Kunihiro, S. Kuniak, Germicidal and acaricidal compositions, US4101670, (1978)
- [14] H. Kisida, M. Hatakoshi, Thiocarbamate compounds, and their use, US4486449, (1984)
- [15] M. Milosavljević, Doktorska disertacija, Kinetika i optimizacija reakcija sinteze tion- i tiokarbamata, Leskovac, 2006
- [16] H. Millauer, G. Edelman, Process for the preparation of thiocarbamic acid *O*-esters, US3963768, (1976)

- [17] G. Calcagno, Preparation of thion- and thiol-carbamic esters, US4298524, (1981)
- [18] B. Movassagh, M. Soleiman-Beigi, Synthesis of thiocarbamates from thiols and isocyanates under catalyst and solvent-free conditions, *Monatsh. Chem.* **139** (2008) 137–140
- [19] V. J. Hall, G. Siasios, E.R.T. Tiekink, Triorganophosphinegold(I) Carbonimido-thioates, *Aust. J. Chem.* **46** (1993) 561–570
- [20] M. Milosavljević, A.D. Marinković, S. Đorđević, Sinteza *N*- i *N,N*-dialkil-*S*-alkiltiol-karbamata premeštanjem *N*- i *N,N*-dialkil-*O*-alkiltionkarbamata, *Hem. Ind.* **60** (2006) 27–32
- [21] B. Movassagh, Y. Zakinezhad, A New one-pot synthesis of thiocarbamates from isocyanates and disulfides in the presence of Zn/AlCl₃ System, *Chem. Lett.* **34** (2005) 1330–1331
- [22] F. Karrer, Phenoxy-phenoxy-alkyl-thionocarbamate compounds, US4060629, (1977)
- [23] P. Reich, D. Martin, Cyanic acid esters. IV. Molecule spectroscopic investigations of cyanic acid esters, *Chem. Ber.* **98** (1965) 2063–2069
- [24] W. Walter, K. D. Bode, Oxidation products of thiocarboxylic acid amides. XV. Oxidation of thiocarbamic acid *O*-aryl esters to ortho-substituted aryloxyiminomethanesulfenic acids, *Ann.* **698** (1966) 122–130
- [25] G. Jonhson, M.F. Rafferty, Amide, sulfonamide, urea, carbamate, thiocarbamate, and thiourea derivatives of 4-hydroxybenzylamine having anti-inflammatory and analgesic activity, US4980366, (1990)
- [26] S.S. Milisavljević, A.D. Marinković, M. M. Milosavljević, Novi postupak sinteze *N*-alkil-, *N,N*-dialkil-*O*-etil- i *O*-izo-propiltionkarbamata oksidacijom aminskih soli ksantogene kiseline, *Hem. Ind.* **64** (2010) 401–409
- [27] L. Eisenhuth, H. G. Zengel, Proces for the preparation of thiuram disulfides, US4459424, (1984)
- [28] M. Milosavljević, M. Sovrlić, A.D. Marinkovic, D.D. Milenković, A novel synthesis of *N*-alkyl and *N,N*-dialkyl *O*-ethyl thiocarbamates from diethyl dixanthogenate using different oxidants, *Monats. Chem.* **141** (2010) 749–755.

SUMMARY

COMPARATIVE ANALYSIS OF OXIDATIVE SYNTHESIS OF *N*-ALKYL, *N,N*-DIALKYL AND *N*-CYKLOALKYL-*O*-ISOBUTYL THIONCARBAMATE

Milica Ž. Sovrlić¹, Milutin M. Milosavljević², Aleksandar D. Marinković³, Jasmina S. Đukanović³, Danijela V. Brković³, Sandra S. Konstantinović⁴

¹*Institute Kirilo Savić, Belgrade, Serbia*

²*Faculty of Technical Science, University of Kosovska Mitrovica, Kosovska Mitrovica, Serbia*

³*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*

⁴*Faculty of Technology, University of Niš, Leskovac, Serbia*

(Scientific paper)

An optimized synthesis of *N*-alkyl, *N,N*-dialkyl- and *N*-cycloalkyl-*O*-isobutyl thioncarbamates by aminolysis of sodium isobutylxanthogenic acid (NaIBXAc) and primary, secondary and cycloalkyl amines was developed at laboratory scale and applied at semi-industrial level. Studies on dependence of *N*-*n*-propyl-*O*-isopropylthiocarbamate yield and purity with respect to reaction parameters: reaction time and molar ratio of *n*-propylamine and NaIBXAc, were performed. In such way, optimal reaction conditions for synthesis of *N*-alkyl, *N,N*-dialkyl- and *N*-cycloalkyl-*O*-isobutyl thioncarbamates, by aminolysis of NaIBXAc, were established. Also, comparative results of thioncarbamates synthesis starting from potassium isobutyl xanthate (KiBX) and corresponding amines in presence of different oxidants (hydrogen peroxide, sodium hypochlorite and new oxidative agent potassium peroxodisulfate) were evaluated. The synthesized compounds have been fully characterized by FTIR, ¹H- and ¹³C-NMR and MS data, elemental analysis and purity have been determined by gas chromatographic method (GC). To our knowledge, ten synthesized thioncarbamates are here characterized for the first time. The synthesized compounds could be used as selective reagents for flotation of copper and zinc ores. The presented methods offer several benefits, namely, high product yields and purity, simple operation, mild reaction conditions without use of hazardous organic solvents, while some of them could be implemented on industrial scale production.

Keywords: Potassium isobutylxanthogenate • Sodium hypochlorite • Isobutyl thioncarbamate • Aminolysis • Oxidation • Catalyst