

4	1	0,5*	-	18	80	DMF	85%
5	1	0,5*	-	25	80	Dioxan	70%
6	1	0,5*	-	7	90	Dioxan	72%
7	1	0,5*	0,5	7	90	DMF	88%
8	1	0,6*	0,5	7	90	DMF	92%
9	1	0,7*	0,5	6	90	DMF	91%
10	1	0,6*	0,5	10	90	Dioxan	77%

*DTMT se adaugă în rate mici

Rezultate mai bune (Rdt=88...92%) la o durată rezonabilă, 6...7 h (exp. 8...10), se obțin atunci, când la amestecul reactant se adaugă sulfură de carbon la un raport molar al reagenților AAF:DTMT:CS₂=1 : (0,5...0,7) : 0,5. Sulfura de carbon favorizează formarea tioureidoacetofenonei (3) prin ambele reacții (I, II). Consumul reagenților și sfârșitul reacției se determină cromatografic pe plăci de silufol (eluent-benzen:acetonă, 2:1). În continuare solventul se distilează la presiune redusă, iar produsul rămas se fierbe cu benzen, în care se dizolvă sulful și alte impurități. Tioureidoacetofenona (3) este puțin solubilă în benzen și se obține practic pură. O cantitate suplimentară de produs se izolează prin distilarea benzenului și tratarea rezidului cu acid clorhidric concentrat, în care se dizolvă produsul (3). Sulful se filtrează, iar din soluție, după diluare cu apă, se precipită 3...10% tioureidoacetofenonă (3). Analogic se obțin 3-N,N-dimetiltioureidoacetofenona, 4-N,N-dimetiltioureidoacetofenona și alte tioureidoacetofenone (3).

Exemple de realizare a procedurii

Exemplul 1

Într-un balon cu refrigerent ascendent se introduc 13,5 g (0,1 moli) 4-aminoacetofenonă, 14,4 g (0,06 moli) disulfură de tetrametiltiuram (DTMT), 3,8 g (0,05 moli) sulfură de carbon, 30 ml dimetilformamidă. Amestecul se încălzește la 90°C timp de 7 h. Hidrogenul sulfurat ce se elimină este captat într-un vas cu soluție de hidroxid de sodiu. DTMT și sulfura de carbon se adaugă în 3...4 rate la intervale de timp aproximativ egale. Sfârșitul reacției se determină cromatografic după consumul 4-aminoacetofenonei. În continuare se distilează sulfura de carbon pe o baie de apă, apoi solventul, aplicându-se presiune redusă. Reziduul se tratează la încălzire cu benzen, în care se dizolvă sulful, unele impurități și o cantitate mică de produs finit. Partea insolubilă în benzen se filtrează și se spală pe filtru cu benzen fierbinte. Se obțin 19,8 g (82%) 4-N,N-dimetiltioureidoacetofenonă, p.t. 175...176°C (cu descompunere). Rf=0,25 (benzen:acetonă, 2:1).

După distilarea benzenului reziduul se tratează cu acid clorhidric concentrat (4 ml) se filtrează sulful, iar filtratul se diluează cu apă. Se precipită 0,6 g produs identic cu primul, randamentul integru al produsului finit constituie 92%.

Specrul ¹H-RMN, δ, ppm: 2,81 COCH₃(s 3H), 3,31 N(CH₃)₂ (s 6H), 7,45...7,84 Ar-H (m 4H), 9,12 NH(s 1H).

Exemplul 2

La amestecul format din 1,68 g (0,012 moli) 3-aminoacetofenonă, 0,5 g sulfură de carbon, 7 ml dimetilformamidă se adaugă la 95°C 2 g (0,008 moli) disulfură de tetrametiltiuram în 4 rate timp de 6 h. Produsul de reacție se elimină conform ex. 1. Randamentul integru al 3-N,N-dimetiltioureidoacetofenonei constituie 2,39 g (90%); p.t. 184...186°C. Rf=0,51 (benzen:acetonă, 2:1). Specrul ¹H-RMN (DMSO-d₆), δ, ppm: 2,78 COCH₃(s 3H), 3,28 N(CH₃)₂ (s 6H), 7,40...7,80 Ar-H (m 4H), 9,04 NH (s 1H).

Exemplul 3

La amestecul format din 8 g (0,048 moli) 3-amino-4-metoxiacetofenonă, 2 g sulfură de carbon, 20 ml dimetilformamidă se adaugă la 95°C 7 g (0,03 moli) disulfură de tetrametiltiuram în 6 rate timp de 7 h. Când placa cromatografică indică lipsa substanțelor inițiale în amestecul reactant, produsul de reacție se elimină conform ex. 1. Randamentul integru al 3-N,N-dimetiltioureido-4-metoxiacetofenonei constituie 10,6 g (88%); p.t. 202...204°C Rf=0,36 (benzen:acetonă, 2:1). Specrul ¹H-RMN (DMSO-d₆), ppm: 2,59 NH (s 1H), 3,84 OCH₃(s 3H), 3,28 N(CH₃)₂ (s 6H), 7,06...7,90 Ar-H (m 3H).

Exemplul 4

La amestecul format din 1,68 g (0,012 moli) 3-aminoacetofenonă, 0,5 g sulfură de carbon, 7 ml dimetilformamidă se adaugă la 95°C 2,4 g (0,008 moli) disulfură de tetraetiltiuram în 4 rate timp de 6 h. Când placa cromatografică indică lipsa substanțelor inițiale în amestecul reactant, produsul de reacție se elimină conform ex. 1. Se obțin 2,6 g (87%) 3-N,N-dietiltioureidoacetofenonă cu p.t. 192...194°C, Rf=0,54 (benzen:acetonă, 2:1). Specrul ¹H-RMN (DMSO-d₆), δ, ppm: 2,82 COCH₃ (s 3H), 1,79 N(C-CH₃)₂ (t 6H), 3,85 NCH₂- (c 4H), 7,43...7,93 Ar-H (m 4H), 9,09 NH (s 1H).

Procedul elaborat permite sinteza N,N-dimetiltioureidoacetofenonelor cu randamente înalte la un timp rezonabil atunci când se utilizează ca activator sulfura de carbon, iar disulfura de tetraalchiltiuram se adaugă la amestecul reactant în rate mici. Rolul sulfurii de carbon ca activator este în deplin acord cu mecanismul reacției de obținere a N-aril-N¹,N¹-dialchiltiureilor, propus în literatură.