

УДК 661.78: 547.7/8

DOI: 10.31040/2222-8349-2025-0-2-52-57

Обзор

1,3-БИС(ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛ)(ТИО)КАРБАМИДЫ – НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ N- И S-НУКЛЕОФИЛОВ

© Р.Р. Хайруллина

Краткий обзор охватывает работы за период 2013–2019 гг., в котором отражены публикации по синтезу новых электрофильных реагентов на основе 1,3-бис(диметиламинометил)(тио)мочевины, полученной реакцией (тио)мочевины с бис(диметиламино)метаном. Последующие превращения 1,3-бис(диметиламинометил)(тио)мочевины в каталитическом амино- и тиометилировании с N,S-нуклеофилами позволяют получать азот- и серасодержащие насыщенные гетероциклические и ациклические соединения. В качестве N- и S-нуклеофилов выступают амины, амиды и гидразиды карбоновых кислот, а также α,ω -дитиолы. Авторский мини-обзор посвящен памяти учителя и наставника – доктора химических наук, профессора Асхата Габдрахмановича Ибрагимова.

Ключевые слова: Ибрагимов Асхат Габдрахманович, 1,3-бис(диметиламинометил)карбамид, 1,3-бис(диметиламинометил)тиокарбамид, бис(диметиламино)метан, гетеро[N,S]циклы, аминометилирование, тиометилирование, катализ.

Авторский мини-обзор посвящен памяти доктора химических наук, профессора Асхата Габдрахмановича Ибрагимова (1950–2021 гг.) – учителя и наставника, который инициировал цикл работ по изучению каталитического аминометилирования амидов и гидразидов кислот с помощью бис(диметиламино)метана и N- и S-нуклеофилов. В данной работе отражены публикации по синтезу новых электрофильных реагентов – 1,3-бис(диметиламинометил)карбамида и 1,3-бис(диметиламинометил)тиокарбамида реакцией (тио)карбамида с бис(диметиламино)метаном, а также последующие взаимодействия 1,3-бис(диметиламинометил)(тио)карбамидов с аминами, амидами, гидразидами карбоновых кислот и α,ω -дитиолами.

Циклические карбамиды обладают выраженной противовирусной, антимикробной, противоопухолевой, антиоксидантной и антибактериальной активностью [1–6]. Ациклические карбамиды, близкие по строению с 1,3-бис(диметиламинометил)карбамидами, перспективны в качестве синтонов при получении алкалоидов с противоопухолевыми свойствами, ингибиторов NO-синтазы, ростостимуляторов сахаромисцетов [7–10], фунгицидов, рострегуляторов и гербицидов для сельского хозяйства [11–14], а также в качестве сорбентов к ионам тяжелых и драгоценных металлов и ингибиторов углекислотной коррозии стали [15, 16].

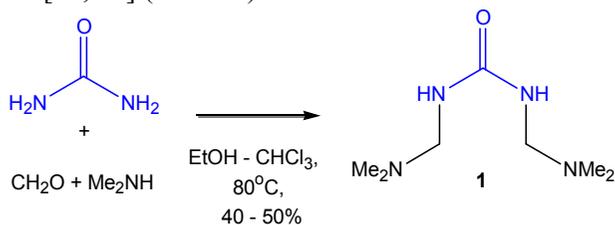
Наличие функциональных групп (ОН, NMe₂) в амидах кислот или тиопроизводных позволяет в мягких условиях вступать в реакции замещения с образованием гетеро[N,S]циклов с сохраненным амидным фрагментом [17–21].

В настоящем сообщении обсуждается синтетический потенциал реакции каталитического аминометилирования при построении различных насыщенных циклических и ациклических азот- и серасодержащих соединений с помощью 1,3-бис(диметиламинометил)карбамидов, в том числе полученных *in situ*.

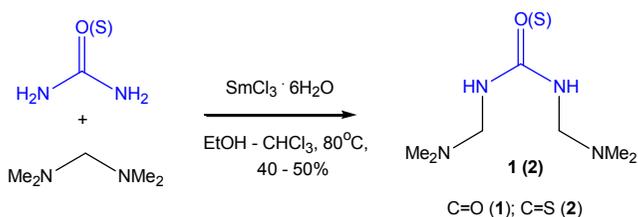
Получение 1,3-бис(диметиламинометил)карбамидов. Известна [22] трехкомпонентная конденсация мочевины, формальдегида и диметиламина, приводящая к образованию 1,3-бис(диметиламинометил)мочевины (**1**) в растворе. Данная работа направлена на получение стабильных водных растворов соединения **1**, который является полупродуктом для модификации полиакриламида и придания ему высоких флокуляционных свойств при обезвоживании высокодисперстных осадков сточных и коммунальных вод (схема 1).

Наиболее удобным и эффективным способом получения 1,3-бис(диметиламинометил)мочевины (**1**) и 1,3-бис(диметиламинометил)тио мочевины (**2**) явилась реакция аминометилирования (тио)карбамида бис(N,N-диметиламино)метаном

в присутствии 5 мол.% солей самария. Выход целевых **1** и **2** составил 98 и 99% соответственно [23, 24] (схема 2).



С х е м а 1. Синтез 1,3-бис(диметиламинометил)карбамида (**1**)



С х е м а 2. Синтез 1,3-бис(диметиламинометил)карбамида (**1**) и 1,3-бис(диметиламинометил)тиокарбамида (**2**)

В работах [11–14, 25] отмечаются гербицидные, фунгицидные и ростостимулирующие свойства солей **1** и **2** на модели мягкой яровой пшеницы.

Конструирование N,N-циклических и ациклических карбамидов. Каталитическое аминометилирование алкиламинов с помощью 1,3-бис(диметиламинометил)карбамидов (**1**(**2**)) проходит с селективным образованием 5-алкил-

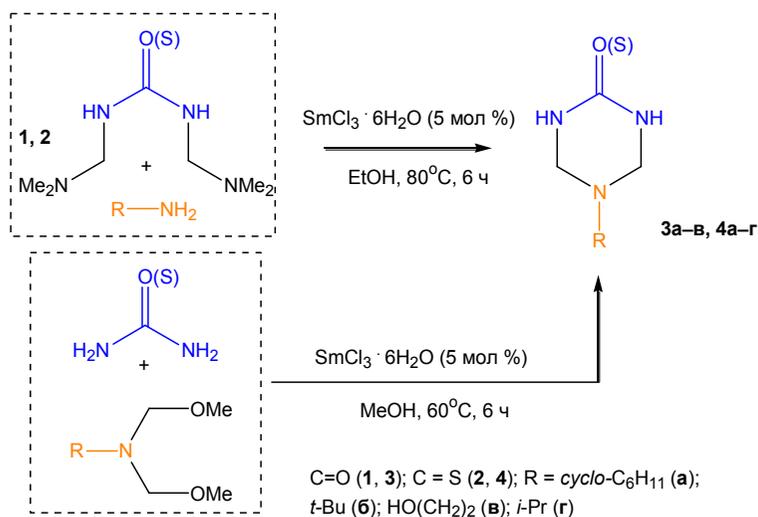
1,3,5-триазиан-2-онов **3а-в** и 5-алкил-1,3,5-триазиан-2-тионов **4а-г** с выходами 23–41%. При получении 1,3-бис(диметиламинометил)карбамидов **1**(**2**) *in situ* реакцией карбамида (тиокарбамида) с бис(*N,N*-диметиламино)метаном с последующим добавлением алкиламинов в присутствии медьсодержащих катализаторов получены 5-алкил-1,3,5-триазиан-2-онов **3а-в** и 5-алкил-1,3,5-триазиан-2-тионов **4а-г** с выходами 24–46% [23, 24, 26–28]. В отсутствие катализатора выход целевых гетероциклов не превышает 5% (схема 3).

Альтернативным способом получения **3а-в** и **4а-г** с выходами 30–58% является аминометилирование (тио)карбамида с помощью *N,N*-бис(метоксиметил)-*N*-алкиламинов.

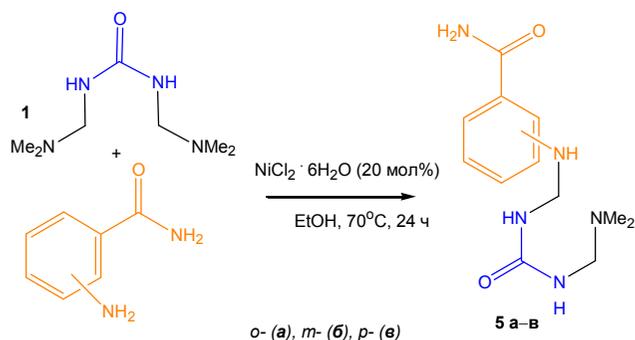
В отличие от алкиламинов реакция 2-, 3- и 4-аминобензамидов с **1**(**2**) проходит с образованием ациклических и циклических производных. 1,3-Бис(диметиламинометил)карбамид **1** с аминобензамидами в условиях (аминобензамид: **1**:NiCl₂·6H₂O = 10:10:2, 70°C, EtOH, 24 ч) дает ациклические производные бензамида **5а-в** с выходами 30–38% [26, 28, 29] (схема 4).

Увеличение продолжительности реакции и количества катализатора не повлияли на ход реакции аминометилирования 2-, 3- и 4-аминобензамидов, субстрат **1** приводил к продуктам **5а-в**.

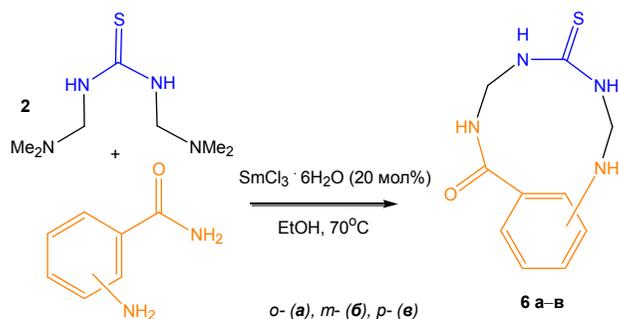
Аминометилирование 2-, 3- и 4-аминобензамидов с помощью **2** проходит одновременно по амино и амидной группам с образованием бициклических гетеро[*N,S*]циклов **6а-в** с выходами 40–42% соответственно [30] (схема 5).



С х е м а 3. Синтез 1,3,5-триазиан-2-онов **3а-в** и 1,3,5-триазиан-2-тионов **4а-г**



С х е м а 4. Синтез 2-(3-, 4-)bis(dimethylamino)карбониламинометиламино-бензамидов **5а-в**



С х е м а 5. Синтез бициклических гетеро[N,S]циклов **6а-в**

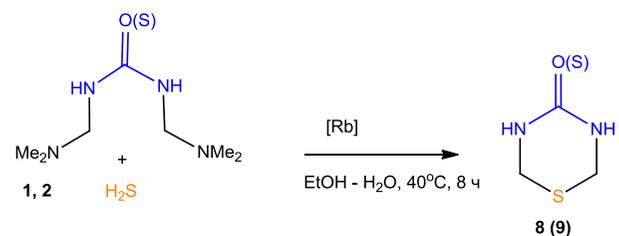
Каталитическое аминотетилирование гидразидов карбоновых кислот с помощью **2** приводит к конструированию *N*-(4-тиоксо-1,3,5-триазиан-1-ил) ариламидов **7а-г** с выходами 38–63% [31, 32]. С реагентом **2**, полученным *in situ*, дальнейшая реакция с гидразидами *meta*-, *para*-метоксибензойной и никотиновой кислот приводит к соответствующим *N*-(4-тиоксо-1,3,5-триазиан-1-ил)ариламидам **7а-г** с выходами 49–75% с участием в качестве катализатора 5 моль. % $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в EtOH. В отсутствие катализатора или при проведении этих реакций в апротонных растворителях (гексан, хлороформ) не наблюдается образование целевых **7а-г** (схема 6).



С х е м а 6. Синтез *N*-(4-тиоксо-1,3,5-триазиан-1-ил)ариламидов **7а-г**

Таким образом, аминотетилирование аминов, амидов и гидразидов кислот 1,3-бис(диметиламино)метил(тио)карбамидами проходит по двум направлениям, с формированием циклических 1,3,5-триазиан(ти)онов и бициклов или ациклических соединений в зависимости от природы заместителя NH-нуклеофила и гетероатома карбамидной группы.

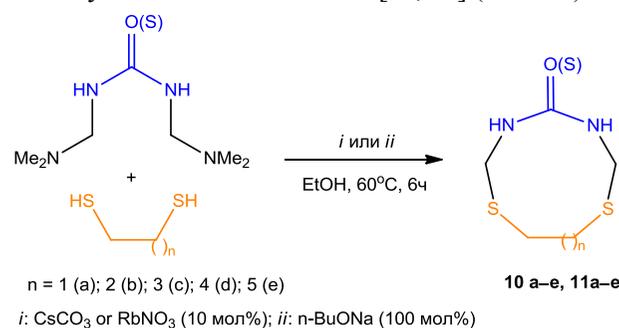
Конструирование N,S-циклических карбамидов. Каталитическое аминотетилирование H_2S 1,3-бис(диметиламино)метилкарбамидами **1(2)** в присутствии солей Cs_2CO_3 и RbNO_3 в условиях $[\mathbf{1(2)}]:\text{H}_2\text{S}:[\text{M}] = 10:10:2$, 70°C, EtOH-CHCl₃ = 2:1, 8 ч] приводит к конструированию 1,3,5-тиадиазинан-4-она (**8**) и 1,3,5-тиадиазинан-4-тиона (**9**) с выходами 70 и 75% соответственно [33] (схема 7).



С х е м а 7. Синтез 1,3,5-тиадиазинан-4-она (**8**) и 1,3,5-тиадиазинан-4-тиона (**9**)

Альтернативным способом получения **8** и **9** является последовательная конденсация бис(диметиламино)метана с H_2S ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) и (тио)мочевинной в присутствии солей и комплексов на основе щелочных металлов [33].

Каталитическое аминотетилирование α,ω -алкандитиолов 1,3-бис(диметиламино)метилкарбамидами **1(2)** приводит к конструированию 1,7-дитиа-3,5-дизаациклоалкан-4-онов **10 а-е** и 1,7-дитиа-3,5-дизаациклоалкан-4-тионов **11 а-е** с выходами 52–90% в присутствии *n*-BuONa и 54–84% с участием солей Cs и Rb [34, 35] (схема 8).



С х е м а 8. Синтез 1,7-дитиа-3,5-дизаациклоалкан-4-онов **10 а-е** и 1,7-дитиа-3,5-дизаациклоалкан-4-тионов **11 а-е**

Таким образом, каталитическое аминотилирование сероводорода и α,ω -алкандитиолов 1,3-бис(диметиламинометил)карбамидами приводит к построению шести и макрогетеро[N,S]циклическим соединениям с хорошими выходами.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНК УФИЦ РАН [FMRS-2025-0041 (2025–2027)].

Литература

1. Popovic-Djordjevic J.B., Jevtic I.I., Grozdanic N.Dj, Segan S.B., Zlatovic M.V., Ivanovic M.D., Stanojkovic T. P. α -Glucosidase Inhibitory Activity and Cytotoxic Effects of Some Cyclic Urea and Carbamate Derivatives // J. of Enzyme Inhibition and Med. Chem. 2017. V. 32. P. 298–303.
2. Смолобочкин А.В., Газизов А.С., Бурилов А.Р., Пудовик М. А., Синяшин О. Г. Успехи в синтезе гетероциклов, содержащих эндоциклический мочевиный фрагмент // Успехи химии. 2021. Т. 90(3). С. 395–417 [Smolobochkin A.V., Gazizov A.S., Burilov A.R., Pudovik M.A., Sinyashin O.G. Advances in the synthesis of heterocycles bearing an endocyclic urea moiety// Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90(3). pp. 395–417].
3. Deeb O., Jawabreh M. Exploring QSARs for Inhibitory Activity of Cyclic Urea and Nonpeptide-Cyclic Cyanoguanidine Derivatives HIV-1 Protease Inhibitors by Artificial Neural Network // Advances in Chemical Engineering and Science. 2012. No 2. P. 82–100.
4. Gruninger S. E., Goldman M. Evidence for urea cycle activity in *Sporosarcina ureae* // Arch Microbiol. 1988. V. 150. P. 394–399.
5. Гарибов Э.Н., Рзаева И.А., Кулиев А.И., Фарзалиев В.М., Аллаhverдиев М.А. Циклические тиокарбамиды в качестве ингибиторов окисления кумола // ЖПХ. 2010. Т. 83(4). 655–659 [Garibov E.N., Rzaeva I.A., Shykhaliyev N.G., Kuliev A.I., Farzaliev V.M., Allakhverdiev M.A. Cyclic Thioureas as Cumene Oxidation Inhibitors // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83(4). pp. 707–711].
6. Николаев А.В., Семенов В.Э., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Резник В.С. Синтез и антимикробная активность пиримидинофанов, содержащих урацильный фрагмент и атом серы в мостике // Хим.- фарм. ж. 2010. Т. 44(3). С. 21–24 [Nikolaev A.E., Semenov V.E., Voloshina A.D., Kulik N.V., Resnik V.S. Synthesis and antimicrobial activity of pyrimidinophanes with one uracil moiety and bridging sulfur atom // Pharm. Chem. J., 2010, V. 44(3), pp. 130–133].
7. Movassaghi M., Siegel D.S., Han S. Total synthesis of all (-)-agelastatin alkaloids // J. Royal Soc. Chem. Sci. 2010, 1, 561–566.
8. Проскуряков С.Я., Конопляников А.Г., Скворцов В.Г., Мандругин А.А., Федосеев В.М. Ингибиторы NO-синтаз, содержащие карбоксамидиновую группу и ее изомеры // Усп. Химии. 2005. Т. 74(9). С. 939–952 [Proskuryakov S.Ya., Konoplyannikov A.G., Skvortzov V.G., Mandrugin A.A., Fedoseev V.M. Nitric oxide synthase inhibitors containing the carboxamidine group or its isosteres // Russian Chemical Reviews. 2005. V. 74(9). pp. 859–870].
9. Ахметова В.Р., Зайнуллин Р.А., Хайруллина Р.Р., Хабибуллина Г.Р., Кунакова Р.В. Однореакторный синтез и ростостимулирующая активность в отношении *Saccharomyces cerevisiae* насыщенных N,S-гетероциклов // БХЖ. 2014. Т. 21(4). С. 143–149 [Akhmetova V.R., Zainullin R.A., Khairullina R.R., Khabibullina G.R., Kunakova R.V. One pot synthesis of saturated N,S-heterocycles and their growth promoting activity in respect of *saccharomyces cerevisiae* // Bashkirskii khimicheskii zhurnal. 2014. V. 21(4). pp. 143–149].
10. Ахметова В.Р., Кунакова Р.В., Зайнуллин Р.А., Хайруллина Р.Р. Стимулятор роста дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* // Патент РФ 2595381. Б.И. № 24 (27.08.2016).
11. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Хайруллина Р.Р., Генятова А.Р., Хасанова Д.В., Ямалеев А.М., Ямалеев О.А., Хайруллина Р.А., Ямалеева А.А., Урманов Р.Р. Способ получения [N,N-бис(диметиламинометил)тиомочевина-щавелевокислый]сульфат меди пентагидрата в качестве средства для борьбы с почвенной и поверхностно-семенной инфекцией // Патент РФ 2536404. Б.И. № 35 (20.12.2014).
12. Джемилев У.М., Дьяконов В.А., Хуснутдинов Р.И., Ибрагимов А.Г., Хайруллина Р.Р., Махмудиярова Н. Н., Шакирзянов А.Х., Багаудинов Р.С., Акчурин Р.Л. N,N'-бис[(тетрагидро-4H-1,4-оксазин-4-ил)метил]тиомочевина щавелевокислая – эффективное водорастворимое фунгицидное и ростостимулирующее средство // Патент РФ 2740914. Б.И. № 3 (21.01.2021).
13. Крутьков В.М., Дьяконов В.А., Вороненко Б.И., Хуснутдинов Р.И., Ибрагимов А.Г., Махмудиярова Н.Н., Хайруллина Р.Р., Ганиева И.М., Байметов А.З., Павлов Е.Г., Пташко О.А., Колбин А.М., Джемилев У.М. Соли 1,3-бис((диметиламино)метил)тиомочевинны и 1,3-бис((диметиламино)метил)мочевинны с 2-метокси-3,6-дихлорбензоатом, проявляющие гербицидную активность // Патент РФ 2673200. Б.И. № 33 (22.11.2018).
14. Джемилев У.М., Дьяконов В.А., Хуснутдинов Р.И., Ибрагимов А.Г., Махмудиярова Н.Н., Хайруллина Р.Р., Крутьков В.М., Вороненко Б.И., Байметов А.З., Павлов Е.Г., Пташко О.А., Ганиева И.М., Колбин А.М. Соли 1,3-бис((диметиламино)метил)тиомочевинны и 1,3-бис((диметиламино)метил)мочевинны с 2,4-дихлорфеноксиацетатом, проявляющие гербицидную активность // Патент РФ 2676082. Б.И. № 36 (26.12.2018).

15. Баева Л.А., Анпилогова Г.Р., Парфенова М.А., Нугуманов Р.М., Фатыхов А.А., Ляпина Н.К. Синтез и свойства алкилтиометилированных соединений мочевины // ЖПХ. 2014. Т. 87(2). С. 215–220. [Baeva L.A., Anpilogova G.R., Parfenova M.A., Nugumanov R.M., Fatykhov A.A., Lyapina N.K. Synthesis and Properties of Alkylthiomethylated Urea Derivatives // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87(2). pp. 194–199].
16. Мельник И.В., Столярчук Н.В., Кожара Л.И., Гончарик В. П., Зуб Ю. Л. Получение мостиковых полисилсесквиоксанных ксерогелей с тиомочевинными группами // ЖОХ. 2013. Т. 83(8). С. 1384–1391 [Mel'nik I.V., Stolyarchuk N.V., Kozhara L.I., Goncharik V.P., Zub Yu.L. Synthesis of Bridged Polysilsesquioxane Xerogels with Thiourea Groups // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83(8). pp. 1613–1620].
17. Хамуд Ф., Рамш С.М., Певзнер Л.М., Фондаменский В.С., Гуржий В.В., Захаров В.И., Кузнецов В.А., Криворотов Д.В., Храброва Е.С. Неожиданное образование трицикла в результате взаимодействия 1,3-бис(гидроксиметил) мочевины с пропан – 1,3 диамином // ХГС. 2014. Т. 50(7). С. 1141–1044 [Hamoud F., Ramsh S.M., Pevzner L.M., Fundamensky V.S., Gurzhiy V.V., Zakharov V.I., Kuznetsov V.A., Krivorotov D.V., Khrabrova E.S. Unexpected formation of a tricycle in the reaction of 1,3-bis(hydroxymethyl)urea with propane-1,3-diamine // Chem. Heterocyclic Comp. 2014. V. 50(7). pp. 1053–1056].
18. Хамуд Ф., Рамш С.М., Фондаменский В.С., Гуржий В.В., Брусина М.А., Архипова Н.Г., Седунова П.А., Медведский Н.Л., Храброва Е.С. Взаимодействие тиомочевины с формальдегидом и простейшими алифатическими диаминами // Журнал органической химии. 2016. Т. 52(1). С. 127–132 [Hamoud F., Ramsh S.M., Fundamensky V.S., Gurzhiy V.V., Brusina M.A., Arkhipova N.G., Sedunova P.A., Medvedskii N.L., Khrabrova E.S. Reaction of thiourea with formaldehyde and simplest aliphatic diamines // Russ. J. Org. Chem. 2016. V. 52(1). pp. 121–126].
19. Хайруллина Р.Р., Акманов Б.Ф., Кунакова Р.В., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Эффективное каталитическое тиометилирование гидразидов карбоновых кислот // Изв. АН. Сер.хим. 2013. № 1. С. 98–103 [Khairullina R.R., Akmanov B.F., Kunakova R.V., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Catalytic thiomethylation of carboxylic acid hydrazides // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2013. V. 62(1). pp. 98–103].
20. Khairullina R.R., Akmanov B.F., Tyumkina T.V., Talipova R.R., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. The synthesis of N-substituted N,S-macroheterocycles derived from aromatic carboxylic acid hydrazides // Macroheterocycles. 2015. V. 8(1). С. 89–93.
21. Рамш С.М., Хамуд Ф., Храброва Е.С. Мочевина, тиомочевина и гуанидин в реакциях гидроксиминометилирования. Часть 2. Аминометилирование с использованием первичных аминов (обзор) // Известия СПбГТИ(ТУ). 2019. Т. 50(76). С. 72–84 [Ramsh S.M., Hamoud F., Khrabrova E.S. Urea, thiourea and guanidine in hydroxyand aminomethylation reactions. Part 2. Aminomethylation with primary amines (review) // Izvestia SPbGTI (TU). 2019. V. 50(76). pp. 72–84].
22. Ласкин Б.М., Малин А.С. Способ получения N,N'-бис(диметиламинометил)мочевины // Патент РФ №2311406 Б.И. 33 (27.11.2007).
23. Хайруллина Р.Р., Генятова А.Р., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Синтез 5-алкил-1,3,5-триазиан-2-тионов(онов) с участием Cu- и Sm-содержащих катализаторов // ЖОрХ. 2013. № 6. С. 918–922 [Khairullina R.R., Geniyatova A.R., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Synthesis of 5-Alkyl-1,3,5-triazinan-2-ones and 5-Alkyl-1,3,5-triazinane-2-thiones Using Cu- and Sm-Containing Catalysts // Russ. J. Org. Chem. 2013. V. 49. pp. 904–908].
24. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Хайруллина Р.Р., Генятова А.Р. Способ получения N,N-бис[диметиламинометил](тио)мочевины // Патент РФ 2518490. Б.И. №16 (10.06.2014).
25. Набеева Р.А. Влияние предпосевных обработок солями 1,3-аминосulфидов и N,N-бис(диметиламинометил)тиомочевинной на физиолого-биохимические процессы растений пшеницы // Автореф. дис. канд. биол. наук. Уфа, 2016. 20 с.
26. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Хайруллина Р.Р., Генятова А.Р. Способ получения 5-алкил-1,3,5-триазиан-2(ти)онов // Патент РФ 2522445. Б.И. №19 (10.07.2014).
27. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Хайруллина Р.Р., Генятова А.Р. Способ получения 5-алкил-1,3,5-триазиан-2(ти)онов // Патент РФ 2522446, Б.И. №19 (10.07.2014).
28. Хайруллина Р.Р., Генятова А.Р., Мещерякова Е.С., Халилов Л.М., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Каталитическое циклоаминометилирование (тио)карбамидов с помощью N,N-бис(метоксиметил)-N-алкиламинов // ЖОрХ. 2015. Т. 51(1). С. 118–122 [Khairullina R.R., Geniyatova A.R., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Catalytic Cycloaminomethylation of Ureas and Thioureas with N,N-Bis(methoxymethyl)alkanamines // Russ. J. Org. Chem. 2015. V. 51(1). pp. 116–120].
29. Хайруллина Р.Р., Тюмкина Т.В., Генятова А.Р., Муллагильдина Ф.К., Ибрагимов А.Г. Каталитическое аминометилирование аминобензамидов бис(N,N-диметиламино)метаном и карбамидами. // ЖОХ. 2019. 89(2). 202–210 [Khairullina R.R., Tyumkina T.V., Geniyatova A.R., Mullagil'dina F.K., Ibragimov A.G. Catalytic Aminomethylation of Aminobenzamides with Bis(N,N-dimethylamino)methane and Carbamides // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89(3). pp. 204–211].
30. Хайруллина Р.Р., Тюмкина Т.В., Генятова А.Р., Абдуллин М.Ф., Ибрагимов А.Г. Каталити-

ческое циклоаминометилирование аминобензамидов с помощью 1,3-бис[диметиламино(метокси)метил]тиомочевины // ЖОХ. 2019. Т. 89(3). С. 342–349 [Khairullina R.R., Tyumkina T.V., Geniyatova A.R., Abdullin M.F., Ibragimov A.G. Catalytic cycloaminomethylation of aminobenzamides with 1,3-bis(dimethylamino(methoxy)methyl)thiourea // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89(2). pp. 378–384].

31. Хайруллина Р.Р., Гениятова А.Р., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Синтез *N*-(4-оксо(тиоксо)-1,3,5-триазинан-1-ил)ариламидов с участием самарий-содержащих катализаторов // ХГС. 2014. 5. 777–781 [Hairullina R.R., Geniyatova A.R., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Synthesis of *n*-(4-oxo(thioxo)-1,3,5-triazinan-1-yl)arylamides using samarium-containing catalysts // Chem. Heterocyc. Comp. 2014. V. 50(5). pp. 715–719].

32. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Хайруллина Р.Р., Гениятова А.Р. Способ получения *N*-[4-(ти)оксо-1,3,5-триазинан-1-ил]ариламидов // Патент РФ 2551688. Б.И. №15 (27.05.2015).

33. Хайруллина Р.Р., Тюмкина Т.В., Мещерякова Е.С., Якупова Л.Р., Ибрагимов А.Г. Каталитическое циклотиометилирование диамидов и дигидразидов (тио)угольной кислоты с помощью бис(диметиламино)метана, H₂S и Na₂S·9H₂O // ЖОрХ. 2020. Т. 56(2). С. 277–282 [Khairullina R.R., Tyumkina T.V., Meshcheryakova E.S., Yakupova L.R., Ibragimov A.G.. Catalytic Cyclothiomethylation of Diamides and Dihydrazides of (Thio)carbonic Acid Using Bis(dimethylamino)methane, H₂S, and Na₂S·9H₂O // Russ. J. Org. Chem. 2020. V. 56(2). pp. 276–280].

34. Khairullina R.R., Geniyatova A.R., Tyumkina T.V., Karamzina D.S., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Synthesis of a new class of heterocycles 1,7-dithia-3,5-diazacycloalkane-4-(thio)ones using Cs- and Rb-containing catalysts // Tetrahedron. 2017. V. 73(50). P. 7079–7084.

35. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Хайруллина Р.Р., Гениятова А.Р., Яныбин В.М. Способ получения 1,7-дитиа-3,5-диазацicloалкин-4-(ти)онов // Патент РФ 2551687 Б.И. №15 (27.05.2015).

1,3-BIS(DIMETHYLAMINOMETHYL)(THIO)UREAS – NEW REAGENTS FOR CATALYTIC AMINOMETHYLATION OF N- AND S-NUCLEOPHILES

© R.R. Khairullina

Institute of Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences,
141, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

This author's brief review covers works for the period 2013 – 2019, which reflects publications on the synthesis of new electrophilic reagents based on 1,3-bis(dimethylaminomethyl)(thio)urea obtained by the reaction of (thio)urea with bis(dimethylamino)methane. Subsequent transformations of 1,3-bis(dimethylaminomethyl)(thio)urea in catalytic amino- and thiomethylation with N,S-nucleophiles make it possible to obtain nitrogen and sulfur-containing saturated heterocyclic and acyclic compounds. Amines, amides and hydrazides of carboxylic acids, as well as α,ω -dithiols act as N- and S-nucleophiles. The mini-review is dedicated to the memory of the teacher and mentor – Doctor of Chemical Sciences, Professor Askhat Gabdrakhmanovich Ibragimov.

Keywords: Askhat Gabdrakhmanovich Ibragimov, 1,3-bis(dimethylaminomethyl)urea, 1,3-bis(dimethylaminomethyl)thiocarbamide, bis(dimethylamino)methane, hetero[N,S]cycles, aminomethylation, thiomethylation, catalysis.