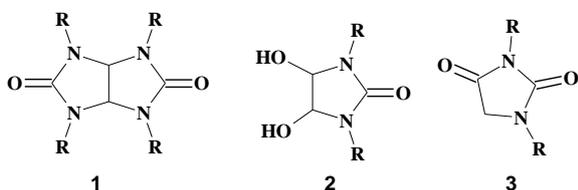


ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОНОАЛКИЛМОЧЕВИН С ГЛИОКСАЛЕМ И НИТРОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ИХ КОНДЕНСАЦИИ

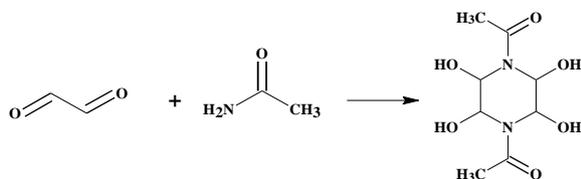
С.Г. Ильясов, М.В. Чикина

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по конденсации моноалкилмочевин с глиоксалем и нитрованию полученных продуктов.

Продукты взаимодействия алкил, арил, ацилмочевин с глиоксалем – производные гликольурилы (2,4,6,8-тетраазабицикло-[3,3,0]октан-3,7-дион **1**) и гидантиона (4,5-дигидроксиимидазолодин-2-он **2** и имидазолидин-2,4-дион **3**) [1-5] представляют собой новый перспективный класс веществ с психо- и кардиотропной активностью [2].



Перечисленные продукты конденсации, возможно, являются не единственными, и реакция может идти с образованием других структур, так, например, взаимодействие ацетамида с глиоксалем приводит к образованию 2,3,5,6-тетрагидрокси-1,4-диацетилпиперазина [6].



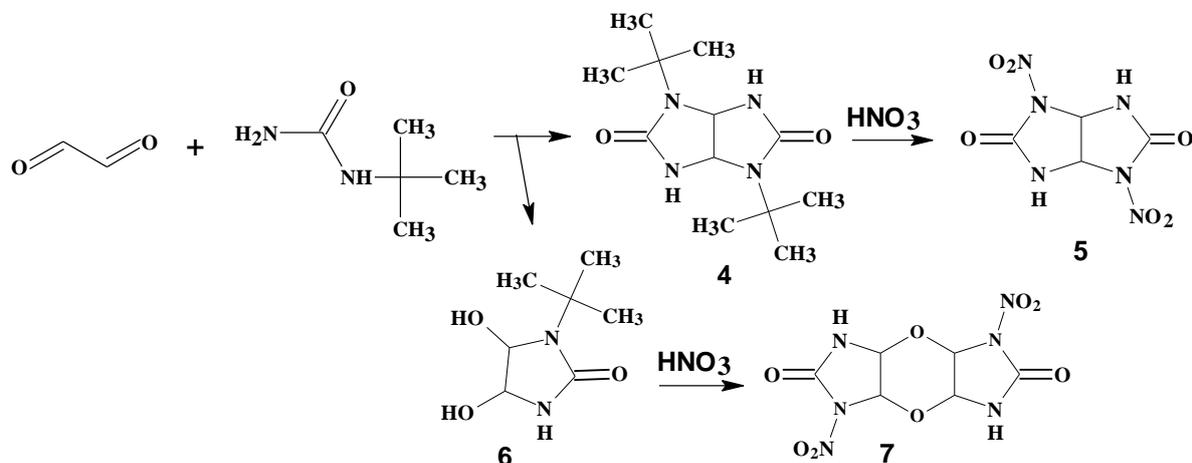
Можно предположить, что нитроалкилгликольурилы также обладают биологической активностью.

В настоящее время достаточно хорошо изучена реакция нитрования гликольурилы до динитрогликольурилы (ДИНГУ) и тетранитрогликольурилы (СОРГУИЛ) [7]. Информация по получению N-нитро-N-алкилгликольурилов в литературе представлена в единичных сообщениях [8].

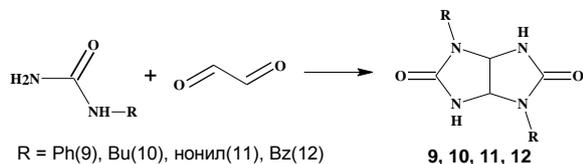
Целью работы является исследование возможности получения нитропроизводных N-алкилгликольурилов и изучение их физико-химических свойств.

При взаимодействии *tert*-бутил мочевин с глиоксалем в соотношении реагентов 1:2 образуется два продукта конденсации ди-*tert*-бутилгликольурил **4** [3] и 4,5-дигидрокси-1-*tert*-бутилимидазолидин-2-он **6**.

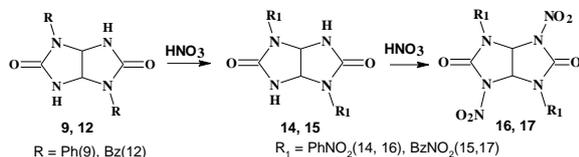
Путем дальнейшего нитрования соединения **4** *tert*-бутильная группа замещается на нитрогруппу, с образованием ДИНГУ **5**. Аналогично себя в реакции нитрования ведет продукт конденсации ацетилмочевин с глиоксалем **8**. Полученные образцы идентифицированы с помощью ИК-спектра, заведомо полученного ДИНГУ по методике [7] и подтверждены анализом на элементный состав. При обработке серно-азотной смесью (50/50) продукта **6** был получен 2,8-динитро-2,4,8,10-тетраза-6,12-диокса-трицикло[3,7,0,07,11] додекан-3,9-дион **7** с выходом 19 %, $T_{пл}=174^{\circ}\text{C}$.



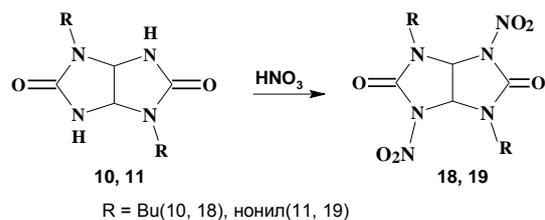
При конденсации глиоксаля с фенилмочевинной [3], бутилмочевинной [2], нонилмочевинной и бензилмочевинной [4] образуются соответствующие N-алкилгликользурилы.



В случае нитрования продуктов конденсации **9, 12** нитрогруппы замещают протоны как в фенильном кольце (при низкотемпературном нитровании), так и в амидном атоме азота (при высокотемпературном нитровании).



При нитровании соединений **10, 11** нитрогруппа замещает протон у вторичного атома азота.



При наработке соединения **12** по методике [4] нами был обнаружен продукт конденсации, отличный от 2,4,6,8-тетрааза-2,6-дибензилбицикло[3,3,0]октан-3,7-диона по точке разложения и ИК-спектру. Идентификация этого продукта ЯМР-спектроскопией (таблица 1) показала, что данное соединение имеет структуру изовюрцитана. В связи с этим нами было высказано предположение, что синтезированный продукт является гексабензилкарбомоилгексаазаизовюрцитан **13**. Элементный анализ подтвердил расчетное значение на предполагаемый состав продукта **13**.

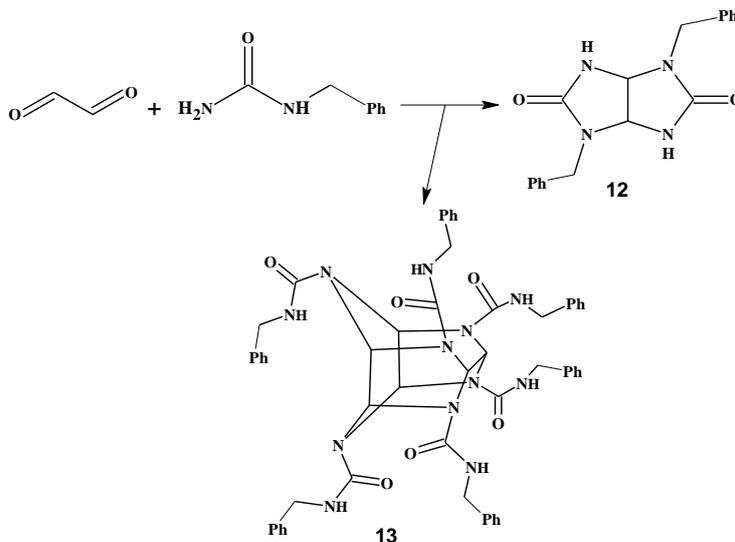


Таблица 1

Сравнение физико-химических и спектральных характеристик продуктов конденсации

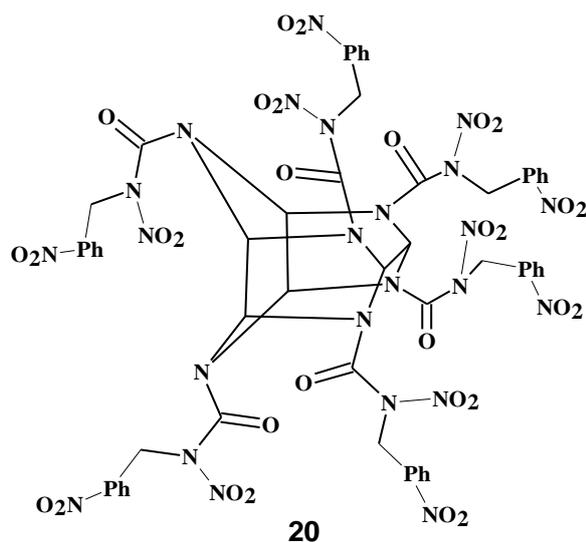
| № | T _{пл} , °C | ИК- спектр NH - группа | Элементный состав, % | | | Выход % | Спектр ЯМР ¹³ C, м.д. |
|-----------|----------------------|---------------------------|----------------------|----------------|--------------|------------|--|
| | | | вычислено | | | | |
| | | | N | C | H | | |
| 12 | 298-300 | 3222,9 см ⁻¹ | 17,36 15,94 | 66,94 65,65 | 5,79 5,50 | 40 | 65,19 (CH); 159,15 (C=O); |
| 13 | 218-220 | 3306,3 см ⁻¹ | 17,36 16,13 | 66,94 65,32 | 5,79 5,69 | 90 | 68,8; 63,96 (CH); 158,75; 157,52; 157,25 (C=O); |

При нитровании соединения **13** нитро- группы встают по фенильному кольцу (при

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОНОАЛКИЛМОЧЕВИН С ГЛИОКСАЛЕМ И НИТРОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ИХ КОНДЕНСАЦИИ

низкотемпературном нитровании) и по NH-группе (при высокотемпературном нитровании) **20**, количество нитрогрупп в кольце установить не удалось.

Физико-химические и спектральные характеристики полученных соединений представлены в таблице 2.



В результате нитрования диацетил- и дитрет-бутилгликольурилов получили динитрогликольурил, при нитровании дибутыл- и динонилгликольурилов образуются N-нитро-N-алкилгликольурилы, в случае нитрования дибензил- и дифенилгликольурилов получили N-нитро-N-нитроарилгликольурилы. Впервые был получен путем конденсации бензилмочевины с глиоксальем – гексабензилкарбомоилгексаазаизоюрцитан с выходом 90 %, $T_{пл}=218-220\text{ }^{\circ}\text{C}$. Структура идентифицирована физико-химическими и спектральными методами анализа, а состав вещества подтвержден элементным анализом.

Таблица 2

Физико-химические и спектральные характеристики соединений **5, 7, 8, 11, 14-20**

| № | Выход, % | $T_{пл},\text{ }^{\circ}\text{C}$ | ИК-спектр, cm^{-1} | | | |
|-----------|----------|-----------------------------------|-----------------------------|--------------|-------------------|-------------------|
| | | | C=O | NH | C-NO ₂ | N-NO ₂ |
| 5 | 80-95 | 228 | 1810 1770 | 3388 3256 | - | 1568 1292 |
| 7* | 50 | 174 | 1812 1727 | 3178 | - | 1561 1280 |
| 8 | 33 | 210 | 1766 1682 | 3204 | - | - |
| 11 | 18 | 187 | 1729 1693 | 3210 | - | - |
| 14 | 85 | 183 | 1778 1756 | 3393 | 1535 1349 | - |
| 15 | 97 | 118 | 1778 1721 | 3368 | 1530 1349 | - |
| 16 | 93 | 176 | 1789 | - | 1543 1348 | 1607 1263 |
| 17 | 76 | 81 | 1777 | - | 1535 1349 | 1590 1270 |
| 18 | 84 | 156- 158 | 1764 | - | - | 1575 1273 |
| 19 | 26 | 146 | 1768 1746 | - | - | 1569 1276 |
| 20 | 86 | 139 | 1784 | - | 1540 1343 | 1598 1268 |

* - Колебания связи C-O-C 1166 cm^{-1}

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравченко А.Н., Газиева Г.А., Сигачев А.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2007. - № 1. – С. 140.
2. Кравченко А.Н., Сигачев А.С., Максарева Е.Ю. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. - № 3. – С. 680.
3. Патент РФ № 2021273 от 15.10.94.
4. Bakibaev A.A., Akhmedzhanov R.R., Yagovkin A.Yu. et al. // Khimiko-farmatsevticheskii Zhurnal. – vol. 27. - № 6. – Pp. 29-33.
5. Nematollahi, Ketcham // Journal of Organic Chemistry. – 1963. – vol. 28. – P. 2378.
6. Currie A.C., Dinwoodie A.H., Thompson J.M.C. // J. Chem. Soc. – 1967. – С. 491.
7. Boileau J., Carail M., Wimmer E., Gallo R. // Propellants, Explos.Pyrotech. – 1985. – № 10. - P. 118.
8. Boileau J., Wimmer E., Carail M., Gallo R. // Bulletin de la Societe Chimique de France. – 1986. – Pp. 465-469.