

УДК 547.495.7

## АЦЕТИЛИРОВАНИЕ 4,5-ДИГИДРОКСИ-1,3-ДИНИТРОИМИДАЗОЛИДИН-2-ОНА

Е.О. Данилова, С.Г. Ильясов

Предложен альтернативный способ получения 4,5-диацетокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она ацелированием 4,5-дигидрокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она уксусным ангидридом.

Ключевые слова: синтез, N,N'-динитромочевина, ацелирование, 4,5-дигидрокси-1,3-динитроимидазолидин-2-он, 4,5-диацетокси-1,3-динитроимидазолидин-2-он.

### ВВЕДЕНИЕ

1,3-Динитро производные 4,5-дизамещенного имидазолидин-2-она, такие как 4,5-дигидрокси-, 4,5-диацетокси- и др., представляют интерес в качестве компонентов высокоэнергетических конденсированных систем [1].

В работе [1] приведен метод синтеза 4,5-дигидрокси- и 4,5-диацетокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она посредством нитрования исходных 4,5-дигидроксиимидазолидин-2-она и 4,5-дигидрокси-2-нитриминоимидазолидина. В качестве нитрующего агента в первом случае использовали азотную кислоту, а во втором – смесь азотной кислоты и уксусного ангидрида (схема 1).

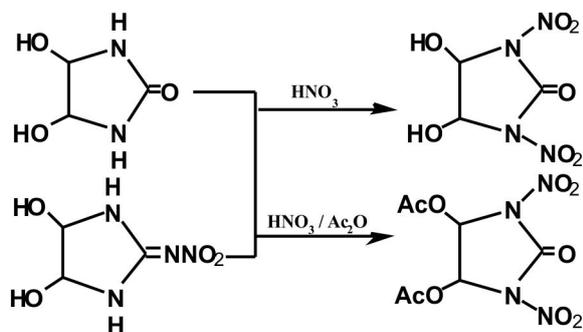


Схема 1

Недостатками вышеописанного метода являются низкий выход целевых продуктов: для 4,5-дигидрокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она – 20÷30 %, для 4,5-диацетокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она – 30÷40 %, соответственно; а также использование в качестве нитрующего агента взрывоопасной смеси азотной кислоты и уксусного ангидрида.

Позднее в работе [2] был предложен способ получения 4,5-дигидрокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она конденсацией N,N'-динитромочевины с водным раствором

глиоксаля, выход продукта составил 42 % (схема 2).

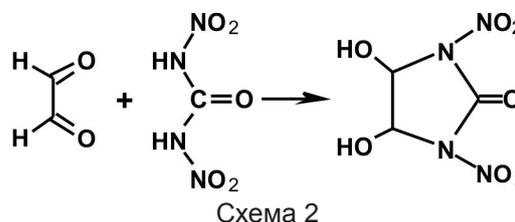


Схема 2

При проведении реакции конденсации по схеме 2 в среде трифторуксусной кислоты 4,5-дигидрокси-1,3-динитроимидазолидин-2-он был получен с выходом 96 % [3].

В литературе ранее не сообщалось о получении 4,5-диацетокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она непосредственной обработкой уксусным ангидридом 4,5-дигидрокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она, поэтому цель данной работы заключается в проведении исследования по отработке метода синтеза этого соединения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию ИК-спектров проводили на Фурье-спектрометре «ФТ-801».

Спектры ЯМР <sup>13</sup>C и <sup>1</sup>H снимали на спектрометре «Bruker AM-400» в растворе ацетона-d<sub>6</sub>. 4,5-Дигидрокси-1,3-динитроимидазолидин-2-он был синтезирован на основании литературных данных [2].

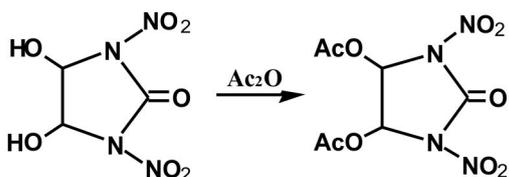
**4,5-Диацетокси-1,3-динитроимидазолидин-2-он.**

В трехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную мешалкой и термометром, помещают 1,96 г (19,2 ммоль) уксусного ангидрида, охлаждают льдосолевой баней до минус 5±0°С и добавляют 1 г (4,8 ммоль) 4,5-дигидрокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она. Убирают охлаждение и дают температуре реакционной массы самопроизвольно под-

няться до  $20 \pm 25^\circ\text{C}$ . После чего перемешивают в течение 30 мин при  $20 \pm 25^\circ\text{C}$ . Далее содержимое колбы охлаждают до минус  $5 \pm 0^\circ\text{C}$  и прикапывают 10 мл охлажденной воды, осадок отфильтровывают, промывают сначала 10 мл охлажденной воды, затем 10 мл охлажденного этанола и оставляют сушить на воздухе до постоянного веса. Получают кристаллический продукт белого цвета. Выход 1,25 г (90%), т. пл. =  $132 \div 136^\circ\text{C}$  (разл.) (т. пл. =  $125 \div 8^\circ\text{C}$  (разл.)) [1]. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1829 (C=O), 1772 (OC=O), 1613, 1290, 1255 ( $\text{NNO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 6,97 (s, 2H,  $\text{CH}-\text{CH}$ ), 2,20 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ацетон- $d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 19,54 ( $\text{CH}_3$ ), 78,36 ( $\text{CH}$ ), 139,6 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 168,32 ( $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез 4,5-диацетокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она проводили непосредственным действием избытка уксусного ангидрида на 4,5-дигидрокси-1,3-динитроимидазолидин-2-он (схема 3).



Для реакции ацетилирования 4,5-дигидрокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она были исследованы условия проведения синтеза: влияние температуры и времени реакции на выход целевого продукта.

В ходе исследования было отмечено, что ацетилирование 4,5-дигидрокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она легко протекает как при низкой температуре ( $0^\circ\text{C}$ ), так и при более высоких температурах ( $10 \div 40^\circ\text{C}$ ).

Как видно из рисунка 1, при температуре реакции  $10 \div 40^\circ\text{C}$  и времени выдержки 30 мин целевой продукт образуется с выходом  $87 \div 90\%$ , при  $0^\circ\text{C}$  выход составляет  $60\%$ . Было установлено, что увеличение времени выдержки при  $10 \div 40^\circ\text{C}$  не приводит к увеличению выхода продукта ацетилирования. Таким образом, за оптимальные параметры реакции ацетилирования были приняты: температура реакции –  $20 \div 25^\circ\text{C}$ , время выдержки – 30 мин.

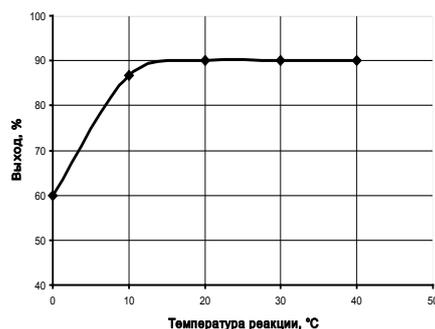


Рисунок 1 – Зависимость выхода 4,5-диацетокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она от температуры реакции (время выдержки 30 мин).

Вследствие того, что при ацетилировании 4,5-дигидрокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она уксусным ангидридом образуется малоподвижная реакционная масса и возникают трудности при ее разбавлении вливанием в охлажденную воду, был предпринят подход, позволяющий получить более подвижную реакционную массу путем непосредственного введения охлажденной воды при  $0 \div 5^\circ\text{C}$ . Данный подход значительно упрощает процесс выделения 4,5-диацетокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она, а также позволяет минимизировать потери целевого продукта.

Завершение реакции ацетилирования определяли методом ИК-спектроскопии. Как показано на рисунке 2, введение ацетильной группы в молекулу 4,5-дигидрокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она приводит к исчезновению максимума поглощения в области  $3400\text{ см}^{-1}$ , отвечающего колебаниям гидроксильной группы и появлению полосы поглощения в области  $1775\text{ см}^{-1}$ , характерной для ацетильной группы.

Основные преимущества данного метода синтеза 4,5-диацетокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она, по сравнению с описанным ранее [1], заключаются в следующем: исключение стадии нитрования, где в качестве нитрующего агента используют смесь азотной кислоты с уксусным ангидридом; сокращение времени процесса – с 2 ч до 30 мин; увеличение выхода целевого продукта с  $30 \div 40\%$  до  $90\%$ .

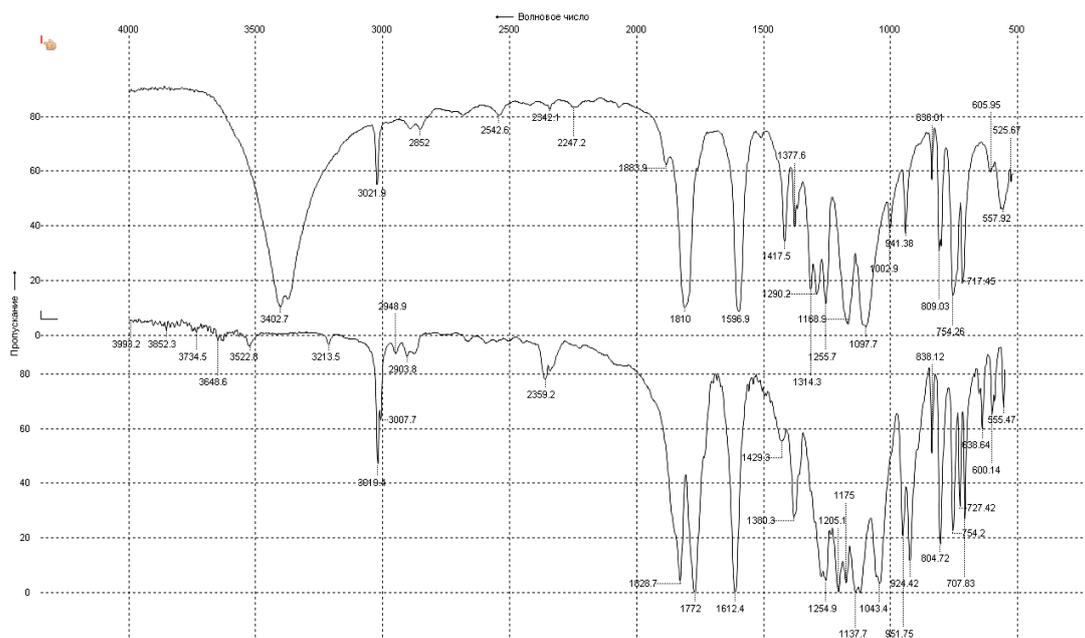


Рисунок 2 – ИК-спектры соединений: 1 – 4,5-дигидрокси-1,3-динитроимидазолидин-2-он; 2 – 4,5-диацетокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенного исследования был разработан метод синтеза 4,5-диацетокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она путем ацетилирования 4,5-дигидрокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она уксусным ангидридом с выходом 90%.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- а) GB Pat. No 1131216, МКИ С 2 С (2В33, 2В34); С 07 d 49/30. Imidazolidine derivatives. A.C. Currie, A.H. Dinwoodie. – № 8765; заявлено 28.02.1966; опубликовано 23.10.1968., Chem. Abstr., 1969, 70, 47459s.
- б) US Pat. No 3468903, МКИ С 07 d 49/00, 49/34. Dinitroimidazolidin-2-one derivatives. A.C. Currie, A.H. Dinwoodie. – № 600728; заявлено 12.12.1966; опубликовано 23.09.1969, Chem. Abstr., 1969, 70, 47459s.
2. Ильясов, С.Г. Взаимодействие N,N'-динитромочевины с глиоксалем / С.Г. Ильясов, А.А. Лобанова, Э.В. Рудаков // Журнал органической химии. – 2003. – Т. 39, вып. 8. – С. 1270–1270.

3. Шастин, А.В. Синтез 4,5-дигидрокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она / А.В. Шастин, В.В. Неделько, Б.Л. Корсунский // Известия академии наук. Серия химическая. – 2009. – № 10. – С. 2121–2122.

**Данилова Елена Олеговна**, инженер лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), danilovalina@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, Алтайский край, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-69-80.

**Ильясов Сергей Гаврилович**, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений, доктор химических наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ilysow@ipcet.ru, ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, Алтайский край, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-57-70.