

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ МОЧЕВИНЫ С 2,3-БУТАНДИОНОМ (ДИАЦЕТИЛОМ)

В.С. Глухачева, С.Г. Ильясов, А.В. Рыбалева

Проведены исследования реакции конденсации мочевины и ее производных с 2,3-бутандионом (диацетилом), получены циклические и линейные производные, а так же разработаны новые методы синтеза ранее известных диметилгликольуролов.

Ключевые слова: мочевина, диацетил, нитромочевина, фенилмочевина, конденсация.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее мы сообщали о взаимодействии глиоксаля с динитромочевинной и 4-нитросемикарбазидом с образованием 1,3-динитро-1,3-диаза-4,5-дигидроксицикло-пентанона-2 [1] и бис(нитросемикарбазон) глиоксаля [2] соответственно.

Известно, что взаимодействие мочевины с глиоксалем приводит к синтезу 2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дионам (гликольурилам), 4,5-дигидрокси-имидазолидин-2-онам (ДГИ) и имидазолидин-2,4-дионам(гидантоинам) [3]. Так же в литературе описаны методы синтеза циклических продуктов при конденсации 1,2-дикарбонильных соединений с мочевиной [4]. Последующая обработка формальдегидом данных соединений приводит к синтезу сложных полициклических продуктов способных трансформироваться в еще более сложные циклические структуры [5–10].

В то же время, сведения о взаимодействии 2,3-бутандиона (диацетила) с производными мочевины в литературе отсутствуют, кроме описанной ранее нами реакции конденсации 4-нитросемикарбазида с диацетилом [2]. Такие соединения могут оказаться перспективными интермедиатами для разработки новых технологий получения энергоемких и биологически активных нитроаминов.

Целью работы являлось изучение конденсации различных производных мочевины с диацетилом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение точек плавления проводили на столике VEB Analytik Dresden PHMK 77/1162. УФ-спектры снимали на спектрофотометре «Сару 50» фирмы «Varian» в воде. ИК-спектры образцов в KBr записывали на Фурье-спектрометре «ФТ-801» в области от 4000 до 500 см⁻¹. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C образцов записаны на спектрометре «Bruker

AV-400» (400.13 и 100.62 МГц соответственно), растворитель ДМСО-d₆ (δ_H 2.50 м.д., δ_C 39.50 м.д.).

3,7-Диметилгликольурил (1). К водному раствору (0,1 ммоль) мочевины при перемешивании приливали (0,05 ммоль) диацетила и 1–2 кап. серной кислоты. Выдержка при комнатной температуре в течение 4 ч. Охлаждали и отфильтровывали выпавший осадок. Перекристаллизовывали из воды. Т.пл. 345–348 °С (по литературным данным Т.пл. 343–348 °С [2–4]), выход 68 %. ИК-спектры (KBr, ν_{max}, см⁻¹): 3226 (NH), 2990, 2936, 2867 (CH), 1674 (C=O), 1630, 1511 (NH), 1439, 1369, 1165 (CN), 1114, 1054, 958. ¹H NMR (ДМСО-d₆) 1.32 (CH₃), 7.10 (NH). ¹³C NMR (ДМСО-d₆) 22.37 (CH₃), 75.73 (C-C), 159.83 (C=O). ¹H NMR (ДМСО-d₆) 1.32 с. 6H (CH₃), 7.09 с. 4H (NH). ¹³C NMR (ДМСО-d₆) 22.37 (CH₃), 75.73 (C_{кольца}), 159.83 (C=O).

2,6-Динитро-3,7-диметилгликольурил (2). К раствору нитромочевины (0,02 ммоль) в 100 мл 80 % водного ацетонитрила и 1–2 кап серной кислоты при интенсивном перемешивании медленно приливали диацетил (0,01 ммоль). Выдержка при температуре 40 °С в течение 48 ч. Вымораживали и отфильтровывали ледяную фракцию, затем отгоняли ее на роторе, промывали метанолом, отфильтровывали образовавшийся осадок. Т.пл. 221–223 °С (по литературным данным Т.пл. 223 °С [9]), выход 8 %. ИК-спектры (KBr, ν_{max}, см⁻¹): 3161 (NH), 3033, 2846 (CH), 1716, 1672(C=O), 1511 1402, 1112 (CN), 977, 729. ¹H NMR (ДМСО-d₆) 1.82 с. 6H (CH₃), 9.99 с. 2H (NH). ¹³C NMR (ДМСО-d₆) 17.77(CH₃), 76.73 (C_{кольца}), 146.63 (C=O).

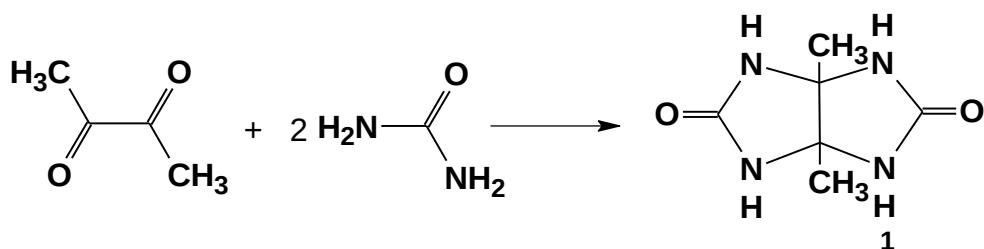
2,3-Бисфенилкарбамоилимино-бутан (4) Фенилмочевину (0,05 моль) растворяли в 100 мл 80 % водного ацетонитрила и 1–2 кап серной кислоты при комнатной температуре и интенсивном перемешивании дозировали (0,025 моль) диацетила. Выдерживали 8 ч при температуре 20–24 °С. Желтый раствор упаривали на роторном испарителе получая

маслянистый продукт. Переосаждением из ацетона водой удалось выделить низкоплавкие кристаллы с Т.пл. 56–58 °С, выход 31 %. ИК-спектры (KBr, $\nu_{\max}$, см^{-1}): 3308 (NH), 3065, 1667 (C=O), 1594, 1550, 1499, 1445, 1355, 1313, 1229, 1154 (CN), 1076, 1032, 898. ^1H NMR (ДМСО- d_6) 1.91–2.06 м. 6Н (CH₃), 6.86–6.91 м. 2Н (CH_{кольца}), 7.19–7.23 м. 4Н (CH_{кольца}), 7.38–7.49 м. 4Н (CH_{кольца}), 8.51–8.55 д. 2Н (NH). ^{13}C NMR (ДМСО- d_6) 9.86 (CH₃), 118.18, 121.51, 129.05 (CH_{кольца}), 141 (C_{кольца}), 156.46 (C=O).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

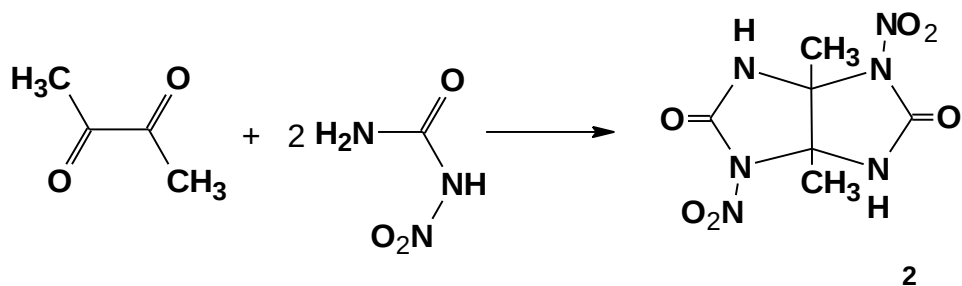
Представлялось интересным исследовать реакционную способность 2,3-бутандиона (диацетила) по отношению к производным мочевины.

При конденсации мочевины с диацетилом в водном растворе в присутствии каталитических количеств серной кислоты как и следовало ожидать конечным продуктом реакции является диметилгликольурил (1), с физико-химическими характеристиками соответствующими литературным данным [4–6].



Нитромочевина с диацетилом в водной среде, спирте или 80 % водном ацетонитриле при комнатной температуре и подкислении муравьиной кислотой не реагирует, выделить удается только исходное соединение. Использование в качестве катализатора серной кислоты и повышение температуры реакции до 40 °С в водной среде приводит к разложению исход-

ной нитромочевины, но в 80 % водном ацетонитриле гидролиз нитромочевины замедляется, в результате наблюдается образование незначительного количества 2,6-динитро-3,7-диметил-гликольурилы (2). В литературе встречается упоминания о получении данного соединения при нитровании 3,7-диметил-гликольурилы серно-азотной смесью [11].



Как видно из таблицы 1, дальнейшее повышение температуры до 60 °С приводит к ускорению разложения исходной нитромочевины, в результате выход продукта реакции падает. Увеличение времени выдержки до 48 ч незначительно повышает выход конечного соединения.

ИК-спектроскопия подтверждает строение данного соединения 2. Наблюдается исчезновение характерного для нитромочевины дублета NH₂-группы при 3426 см^{-1} и 3247 см^{-1}

и появление широкой полосы поглощения ассоциированной NH-связи на 3161 см^{-1} , полоса поглощения C=O группы по сравнению с нитромочевиной смещена в низкочастотную область на 70 см^{-1} , что характерно для гликольурилов, так же появляется интенсивная полоса на 1402 см^{-1} отнесенная HC-CN связи цикла, что соответствует приведенному в литературе описанию ИК-спектров 2,6-динитро-3,7-диметилгликольурилы.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ МОЧЕВИНЫ С 2,3-БУТАНДИОНОМ (ДИАЦЕТИЛОМ)

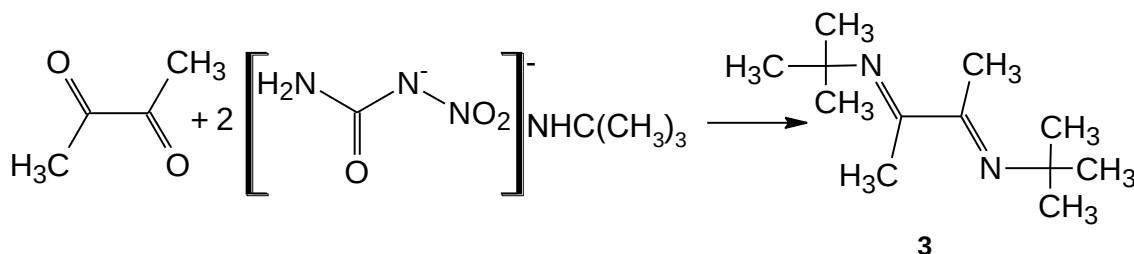
Таблица 1 – Результаты конденсации диацетила с нитромочевинной

№	соотношение Диацетил : НМ	Растворитель	T _{р-ии} , °C	t, ч	Выход, %	T _{пл.} , °C
1	1 : 2	вода	20	24	95	153 (НМ)
2	1 : 2	вода	20	48	84	153 (НМ)
3	1 : 2	вода	40	8	10	153 (НМ)
4	1 : 2	80 % в.ацетонитрил	20	24	76	153 (НМ)
5	1 : 3	80 % в.ацетонитрил	20	24	80	153 (НМ)
6	1 : 2	80 % в.ацетонитрил	40	8	5	221-223
7	1 : 2	80 % в.ацетонитрил	40	48	8	221-223
8	1 : 2	80 % в.ацетонитрил	60	8	4	221-223
9	1 : 2	этанол	20	48	60	153 (НМ)

Предпринимались попытки повысить низкий выход динитро-диметилгликольурида введением в реакцию конденсации с диацетилом трет-бутильной соли нитромочевинной с целью понижения влияния сильно кислотной

нитрамидной группы.

Но в водной среде наблюдается полный гидролиз соли нитромочевинной и при дальнейшей конденсации с диацетилом образуется диацетил бис(неопентилимин) (3).



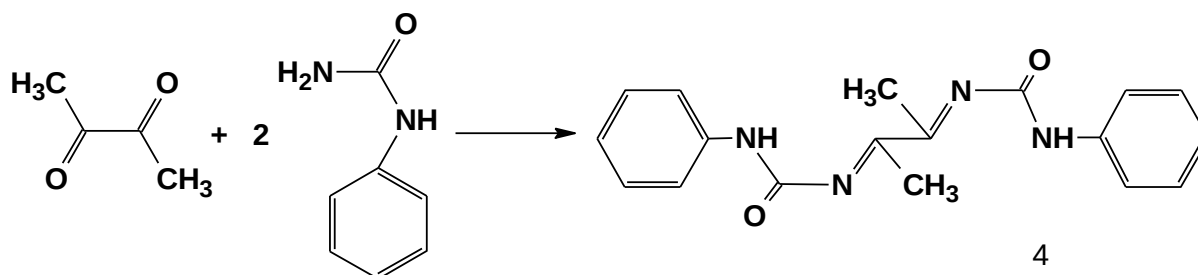
Замена реакционной среды на ацетонитрил в котором данная соль нитромочевинной довольно устойчива, а так же изменение температурного режима от 0 °C до 60 °C не приводит к изменению направления протекания реакции.

Попытки конденсировать N,N'-динитромочевинную с диацетилом в водной среде не увенчались успехом, из-за разложения исходной динитромочевинной в ходе реакции. Использование в качестве растворителя трифторуксусной кислоты, снижает процесс гидролиза, но независимо от взятых соотношений исходных продуктов, и условий проведения реакций, про-

дукты конденсации выделить не удастся.

Фенилмочевина плохо растворима в воде, поэтому при комнатной температуре практически не реагирует с диацетилом. Выделенный осадок представляет собой исходную фенилмочевину содержащую примесь не идентифицированных продуктов реакции.

Использование в качестве растворителя этанола или 80 % водного ацетонитрила приводит к протеканию реакции в гомогенной среде, но осадка не образуется. После отгонки растворителя выделено вещество с предварительно установленной структурой 2,3-бисфенилкарбамоилимино-бутан (4).



В ИК-спектрах полученного соединения **4** отсутствуют характерные пики для NH_2 -связи исходной фенилмочевины в районе $3420\text{--}3316\text{ см}^{-1}$, но появляется интенсивная полоса на 3307 см^{-1} отнесенная к NH -группе, что подтверждается деформационными колебаниями $\nu(\text{NH})$ в ассоциированной форме при 1550 см^{-1} . Наблюдаемая широкая и интенсивная полоса поглощения при ν 1667 см^{-1} может складываться из наложенных полос

1670 см^{-1} и 1654 см^{-1} , которые соответственно относятся к полосе амида $\text{C}=\text{O}$ в ассоциированной форме и полосе поглощения колебания связи $\text{C}=\text{N}$. Присутствие ароматического кольца подтверждается характерными пиками $\text{C}=\text{C}$ -связи на 1550 см^{-1} и 1499 см^{-1} , а также $\text{H}-\text{C}$ связи 3070 см^{-1} . Валентные колебания двух разных $\text{C}-\text{N}$ связей обнаруживаются на 1229 см^{-1} и 1154 см^{-1} соответственно.

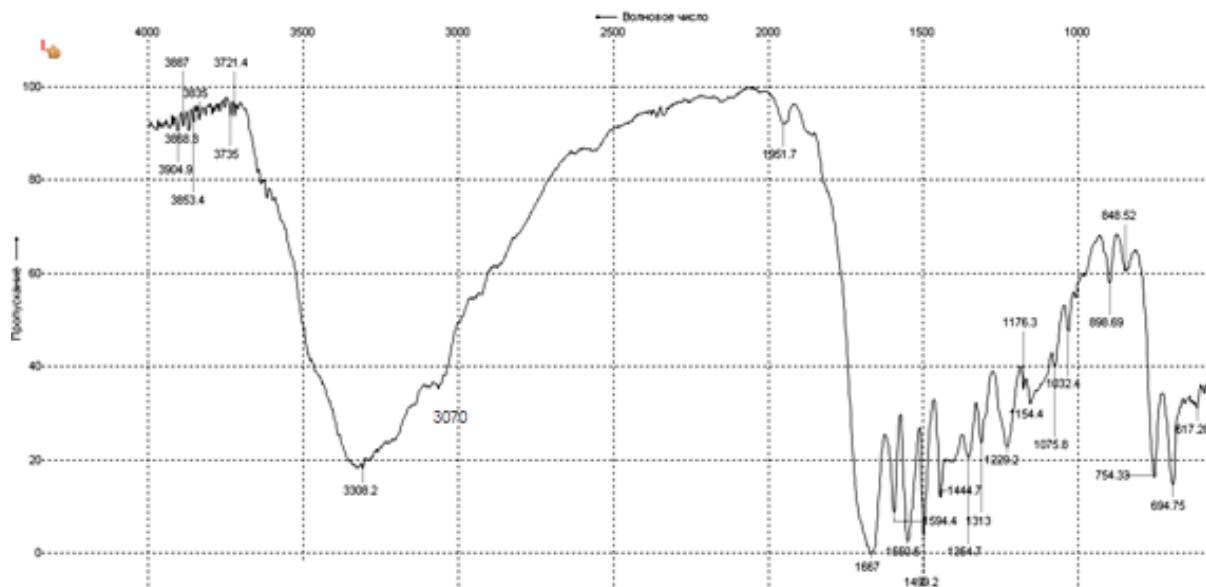


Рисунок 1 – ИК-спектры 2,3-бисфенилкарбамоилимино-бутана (**4**)

В ^{13}C ЯМР спектроскопии имеется химический сдвиг на $141,00\text{ м.д.}$ отнесенный к $\text{C}=\text{N}$ связи с сохранением полос $>\text{C}=\text{O}$ на $156,46\text{ м.д.}$, $\text{C}_{\text{аром.}}$ на $135,73\text{ м.д.}$, $\text{CH}_{\text{аром.}}$ на $129,05$, $121,51$ и $118,18\text{ м.д.}$ и CH_3 на $9,68\text{ м.д.}$. В ^1H ЯМР спектрах фиксируется NH -группа синглетом на $5,84\text{ м.д.}$, и CH_3 -группа на $1,91\text{--}2,06\text{ м.д.}$, а ароматические протоны мультиплетами на $6,86\text{--}6,91\text{ м.д.}$, $7,19\text{--}7,23\text{ м.д.}$ и $7,38\text{--}7,49\text{ м.д.}$. Низкая температура плавления полученного продукта $56\text{--}58\text{ }^\circ\text{C}$ хорошо коррелируется с температурами плавления известных дииминов [12–13], в отличие от термостойких циклических соединений.

ВЫВОДЫ

Исследована реакция взаимодействия 2,3-бутандиона (диацетила) с производными карбамида в различных условиях. Установлено, что при конденсации диацетила с мочевиной и ее нитропроизводными образуются циклические продукты: диметилгликольурил, динитродиметилгликольурил. А фенилмочевина в аналогичных условиях образует новое

дииминное соединение – 2,3-бисфенилкарбамоилимино-бутан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ильясов, С. Г. Взаимодействие $\text{N,N}'$ -динитро-мочевины с глиоксалем / С. Г. Ильясов, А. А. Лобанова, Э. В. Рудаков // Журнал органической химии. – 2003. – Т. 39. – С. 1270.
- Глухачева, В. С. Синтез, свойства и применение 4-нитросемикарбазонов / В. С. Глухачева, С. Г. Ильясов, Г. В. Сакович, Т. Г. Толстикова, А. О. Брызгалов, Н. В. Плешкова // Известия академии наук Серия химическая. – 2016. – № 2. – С. 550–560.
- Кравченко, А. Н. Двухступенчатое α -уреидоалкилирование мочевины 4,5-дигидроксиимидазолидин-2-онами / А. Н. Кравченко, Г. А. Газиева, А. С. Сигачев, Е. Ю. Максарева, К. А. Лысенко, Н. Н. Махова // Известия академии наук Серия химическая. – 2007. – № 1. – С. 140–145.
- Butler, A. R. Mechanistic studies in the chemistry of urea. Part 8. Reactions of urea? 1-methylurea and 1, 3-dimethylurea with some acylaldehydes and butane-2,3-dione (diacetyl) in acid solution / A. R. Butler, I. Hussain // J.C.S. Perkin II. – 1981. – P. 310–316.
- Rahimizadeh, M. Synthesis of some novel te-

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ МОЧЕВИНЫ
С 2,3-БУТАДИОНОМ (ДИАЦЕТИЛОМ)

traimidazolium salts derived from diphenyl- and dimethylglycolurils / M. Rahimizadeh, E. R. Seresht, N. Golari, M. Bakavoli // Monatshefte für Chemie Chemical Monthly. – 2008. – Vol. 139, № 6. – P. 639–645.

6. Himes, By Vicky L. 3a,6a-Dimethylglycouril {3a,6a-Dihydro-3a,6a-dimethylimidazol[4,5-d]imidazole-2,5(1H,4H)-dione} / By V. L. Himes, C. R. Hurrard, A. D. Mighell // Acta Cryst. – 1978. – Vol. 34. – P. 3102–3104.

7. Zhou, J.-J. Synthesis of a symmetrical octamethyl-substituted cucurbituril with a dimethyl-substituted glycoluril dimer / J.-J. Zhou, X. Yu, Y.-C. Zhao, X. Xiao, Y.-Q. Zhang, Q.-J. Zhu, S.-F. Xue, Q.-J. Zhang, J.-X. Liu, Z. Tao // Tetrahedron. – 2014. – Vol. 70. – P. 800–804.

8. Burnett, C. A. Preparation of glycoluril monomers for expanded cucurbit[n]uril synthesis / C. A. Burnett, J. Lagona, A. Wu, J. A. Shaw, D. Coady, J. C. Fetters, A. I. Day, L. Isaacs // Tetrahedron. – 2003. – Vol. 59. – P. 1961–1970.

9. Gilbert, E. E. An Improved Synthesis of Symmetrical N,N'-Alkylidene-bis-amides / E. E. Gilbert // Synthesis. – 1972. – № 01(0.1972) – P. 30–32.

10. Dinwoodie, A. H. Base-catalyzed Reactions of Glyoxal. Part II. 2,3,5,6-tetrahydroxypiperazine-1,4-disulphonic Acid Derivatives / A. H. Dinwoodie, J. A. Gibson, J. B. Parker // J. Chem. Soc. (C). – 1967. – P. 496–497.

11. Sherrill, W. M. Synthesis and characterization of mono-, di-, and tetra nitrated 7,8-disubstituted glycolurils / W. M. Sherrill, E. C. Johnson, A. J. Paraskos // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2014. – Vol. 39. – P. 90–94.

12. Chikina, M. B. A novel approach to synthesis of hexaazaisowurtzitane derivatives / M. B. Chikina, S. G. Il'yasov // Tetrahedron Letters. – 2013. – Vol. 54, № 15. – P. 1931–1932.

13. Глухачева, В. С. Переиминирование N,N'-диизо-пропил-1,2-этандиимина алифатическими и ароматическими аминами / В. С. Глухачева, С. Г. Ильясов // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 8–10.

Глухачева Вера Сергеевна, научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: vera2878@mail.ru, тел.: (3854) 30-69-80.

Ильясов Сергей Гаврилович, доктор химических наук, доцент, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: ilyasow@ipcet.ru, тел.: (3854) 30-59-37.

Рыбалева Анастасия Вячеславовна, младший научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: nasty0210@mail.ru, тел.: (3854) 30-69-80.