

ПЕРЕИМИНИРОВАНИЕ N,N'-ДИИЗО-ПРОПИЛ-1,2-ЭТАНДИИМИНА АЛИФАТИЧЕСКИМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Глухачева В.С., Ильясов С.Г.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по переиминированию изо-пропилдиимина различными аминами с целью получения изовюрцитановой структуры.

Ключевые слова: изо-пропилдиимин, гексабензилгексаазаизовюрцитан, переиминирование, диимин

ВВЕДЕНИЕ

Каркасные нитрамыны, такие как CL-20, обладают комплексом свойств, делающих их ценными компонентами взрывчатых материалов и пиротехнических составов. Однако широкому использованию рассматриваемых нитраминов в спецбоеприпасах препятствует сложность и дороговизна практического использования существующей технологии производства.

Ранее сообщалось о возможности получения производных гексаазаизовюрцитана путем переиминирования N,N'-ди-*t*-бутил-1,2-этанндиимина бензиламином, аллиламином и фурфуриламином [1].

Целью нашей работы было изучение реакции переиминирования N,N'-изо-пропил-этан-1,2-диимина различными аминами и получение изовюрцитанового каркаса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение точек плавления проводили на столике VEB Analytik Dresden PHMK 77/1162. 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 МГц), растворитель ДМСО-d₆ (δ_H 2.50 м.д., δ_C 39.50 м.д.).

N,N'-изо-пропил-1,2-этанндиимин (1)
Получали с 83 % выходом по методике [2] взаимодействием изо-пропиламина с глиоксалем в водной среде при комнатной температуре. Физико-химические характеристики продукта соответствуют литературным данным.

Общая методика переиминирования (2-8). К 60 мл ацетонитрила добавили 10 мл дистиллированной воды, 2,8 г (0,02 моля) N, N'-изо-пропил-1,2-этанндиимина и каталитическое количество муравьиной кислоты. При перемешивании дозировали 0,04 моля амина. Выдержка 3 ч, затем отфильтровывали

выпавший осадок или отгоняли растворитель под вакуумом. Маслянистый остаток растворяли в диэтиловом эфире (20 мл) и сушили над хлористым кальцием, далее эфир отгоняли под вакуумом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

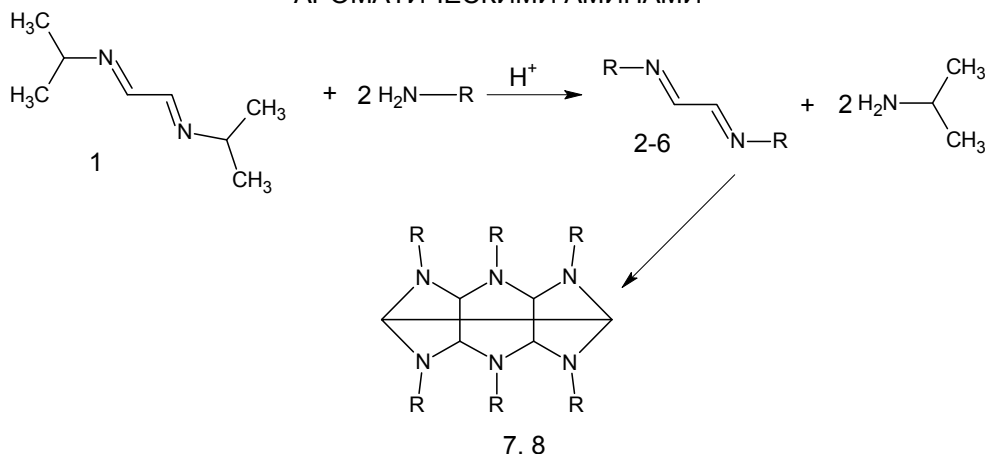
Исследование реакции переиминирования N,N'-диизопропил-1,2-этанндиимина с алифатическими аминами (метиламин, этиламин, пропиламин, бутиламин и октиламин) проводили в водном ацетонитриле с подкислением муравьиной кислотой. Большинство полученных дииминов представляют собой маслянистые жидкости, кроме N,N'-диокил-1,2-этанндиимина с T_{пл}=37-38 °С, что соответствует литературным данным [1, 2].

Таблица 1 – Оптимальные условия проведения реакции переиминирования (1)

Соединения	Соотношение	τ _{р-ии} , ч	T _{р-ии} , °С	Выход, %
2	1:2	24	20	54
3	1:2	24	20	17
4	1:2	24	20	66
5	1:2	24	30	42
6	1:2	24	30	81
7	1:3	3	40	25
8	1:2	3	20	32

Избыток амина, увеличение времени выдержки и изменение температуры принципиально не сказываются на синтезе дииминов (2-6). Во всех случаях образование производных с каркасом гексаазаизовюрцитана не происходит. Как видно из таблицы 2, ИК-спектры полученных соединений содержат характерные для C=N связи интенсивные пики в районе 1568-1628 см⁻¹. ЯМР-спектроскопия не фиксирует образование изовюрцитанового кольца появлением мультиплетов на 3,80-4,05 м.д., как в соединениях (7) и (8).

ПЕРЕИМИНИРОВАНИЕ N,N'-ДИИЗО-ПРОПИЛ-1,2-ЭТАНДИИМИНА АЛИФАТИЧЕСКИМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ



R = CH₃ (2), CH₂CH₃ (3), CH₂CH₂CH₃ (4), (CH₂)₃CH₃ (5), (CH₂)₇CH₃ (6), CH₂C₆H₅ (7), CH₂C₄H₉O (8);

Схема 1 – Переиминирование N,N'-диизо-пропил-1,2-этандинмина (1).

Таблица 2 – Данные ИК – и ЯМР – спектроскопии полученных продуктов

Соединение	ИК – спектр (ν_{\max} , см ⁻¹)	¹ H спектр ЯМР (δ , м.д.)
2	2943, 2850, 2790 (CH ₃), 1584 с. (HC=N), 1454, 1373, 1341, 1240, 1141, 1012, 909	1.14-1.15 м. (CH ₃), 8,44, 8,45 д. (HC=N)
3	2971, 2900, 2850 (CH ₃), 2750, 2600 (CH ₂), 1579 с. (HC=N), 1456, 1374, 1340, 1219, 1146, 1052	1,13-1,17 м. (CH ₃), 2,78, 2,79 д. (CH ₂), 8,44 д. (HC=N)
4	2961, 2933 (CH ₃), 2874 (CH ₂), 1661, 1595 с. (HC=N), 1461, 1380, 1341, 1081, 890, 750	1.13-1.14 д. (CH ₃), 1.26-1.28 м. (CH ₂), 7.89 (HC=N)
5	2956, 2929 (CH ₃), 2861 (CH ₂), 1670, 1640, 1598 с. (HC=N), 1461, 1375, 1339, 1183, 1112, 1076, 933, 900, 734	1,25-1,35 м., 1,47-1,55 м. (CH ₃), 2,73 тр. (CH ₂), 8,44 с. (HC=N)
6	2955, 2925 (CH ₃), 2854 (CH ₂), 1629 (HC=N), 1465, 1375, 1358, 1340, 1294, 1156, 1126, 1044, 1020, 981, 922	0.85-0.88 м. (CH ₃), 1.26-1.28 м. (CH ₂), 7.89с. (HC=N)
7	3082, 3061, 3023, 2944, 2857, 2836 (CH _{бенз.кольца}), 1601 сл., 1493 (CH _{изовюрц.}), 1451, 1351, 1330, 1301, 1264, 1170, 1123, 1072, 1027, 1016, 987, 926, 896	3.80-3.88 м. (CH _{изовюрц.}), 7.09-7.15 м. (CH _{бенз.кольца})
8	3115, 2915, 2839 (CH _{фур.кольца}), 1599 сл., 1504 (CH _{изовюрц.}), 1334, 1290, 1217, 1146, 1073, 1010, 916, 883	3.93-4.05 д. (CH _{изовюрц.}), 5.97, 6.3-6.36 д, 7,51-7,58 д (CH _{фур.кольца})

При использовании ароматических аминов, таких как бензиламин и фурфуриламин, наблюдается образование гексаазаизовюрцитановых производных. Физико-химические характеристики соединений (7) и (8) соответствуют литературным данным [1].

Влияние температуры реакции изучалось на примере переиминирования (1) бензиламином в течение 3 ч при мольном соотношении 1:3. Как видно из рисунка 1, повышение температуры положительно сказывается на выходе гексабензилгексаазаизовюрцитана: с ростом температуры от 0 °С до 40 °С выход повышается с 5 % до 25 %.

Увеличение избытка бензиламина до 1:4 приводит к незначительному повышению выхода соединения (7) с 19 % до 20%.

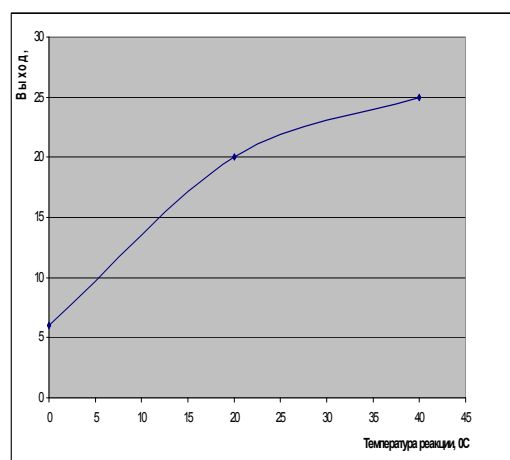


Рисунок 1 – Зависимость выхода гексабензилгексаазаизовюрцитана (7) от температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе данного исследования изучена реакция переиминирования изо-пропилдиимина (1) алифатическими и ароматическими аминами. В случае алифатических аминов продуктами реакции являются соответствующие диимины. Использование ароматических аминов приводит к получению изовюрцитановых структур.

Разработан новый метод получения гексабензилгексаазаизовюрцитана (7) и гексафурфурилгексаазаизовюрцитана (8) переиминированием N,N'-диизопропил-1,2-этан-диимина соответствующими аминами.

Структуры полученных соединений подтверждены методами ИК-спектроскопии и ПМР-спектроскопией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S.G. Il'yasov, M.V. Chikina. A novel approach to synthesis of hexaazaisowurtzitane derivatives // Tetrahedron Letters. – 2013. – V. 54, № 15. – P. 1931–1932.
2. Пат. 2581377 A1 EP, Hydrosilane derivative, method for producing same, and method for producing silicon-containing thin film / Ken-Ichi Tada, Kohei Iwanaga, Toshiki Yamamoto, Atsushi Maniwa. - № 20110792310; заявлено 30.05.11; опубл. 17.04.13. – 32 с.

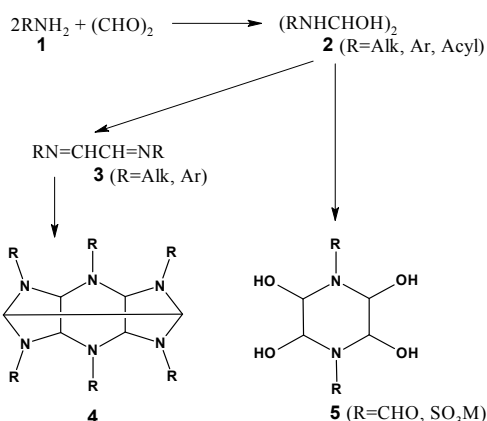
РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ БЕНЗОКСИАМИНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И ГЛИОКСАЛЕМ

Кулагина Д.А., Сысолятин С.В.

Изучена реакция конденсации бензоксиамина с формальдегидом и глиоксальем. Показана устойчивость полученного бензоксидиимина глиоксаля к структурным преобразованиям.

Ключевые слова: бензоксиамин, конденсация, бензоксидиимин формальдегида, 1,3,5-бензокси-1,3,5-триазадициклогексан, бензоксидиимин глиоксаля.

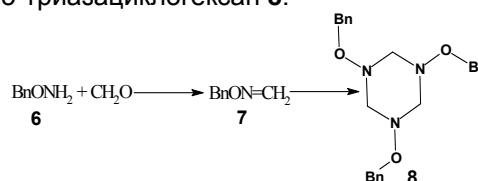
Конденсация первичных аминов с глиоксальем в полярных растворителях приводит к ряду различных продуктов, в том числе и к сопряженным дииминам **3** [1-6].



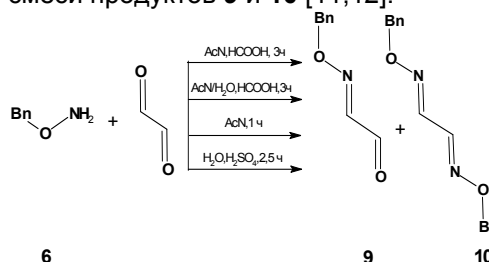
При взаимодействии первичных аминов с формальдегидом, как правило, образуются оксимы формальдегида, которые в некоторых случаях переходят в замещенные триазадициклогексаны [7-10].

Бензоксиамин и его производные обладают высокой антибактериальной и антигрибковой биологической активностью.

Изучение конденсации бензоксиамина с формальдегидом при комнатной температуре приводит к жидкому бензоксидииму формальдегида **7**, который самопроизвольно переходит в кристаллический 1,3,5-бензокси-1,3,5-триазадициклогексан **8**.



Ранее были описаны реакции конденсации бензоксиамина с глиоксальем с получением смеси продуктов **9** и **10** [11, 12].



Изучение реакции бензоксиамина и глиоксаля проводили при комнатной температуре в среде полярных растворителей: ацето-