

РАЗРАБОТКА СИНТЕЗА N,N'-ДИБЕНЗИЛМОЧЕВИНЫ ИЗ N,N'-ДИНИТРОМОЧЕВИНЫ

А.А. Сеницына, С.Г. Ильясов, М.В. Чикина, Д.С. Ильясов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г. Бийск

В статье представлена разработка нового метода получения N, N'-дибензилмочевина взаимодействием N, N'-динитромочевина с бензиламином в зависимости от температуры реакционной смеси. Изучались два пути синтеза: I путь – получение N,N'-дибензилмочевина через выделение и изучение промежуточных продуктов реакции и выдерживание определенного температурного режима; II путь – без выделения промежуточных продуктов реакции. В качестве промежуточных продуктов были выделены бензиламинная соль и монозамещенная бензилнитромочевина. В процессе исследований выявлено, что получение N, N'-дибензилмочевина без выделения промежуточных продуктов позволило сократить время реакции и увеличить выход. Исследование конечных продуктов реакции, полученных двумя путями показано, что ИК, ¹H ЯМР-спектры и температура плавления совпадают с литературными данными, что подтверждает идентичную структуру обоих образцов.

Ключевые слова: N, N'-дибензилмочевина, N, N'-динитромочевина, бензиламин.

ВВЕДЕНИЕ

В литературе ранее упоминалось, что N,N'-динитромочевина (ДНМ) легко взаимодействует с первичными аминами с образованием соответствующих алкилпроизводных нитромочевина [1]. Однако не все амины образуют с ДНМ алкилпроизводные мочевины. Вторичные амины такие как: диметиламин, диалкиламин, *трет*-бутиламин образуют соли ДНМ, устойчивые даже при нагревании. Введение избытка амина не приводит к образованию алкилпроизводных мочевины [2, 3].

Известно, что N,N'-замещенные мочевины обычно встречаются в структурах биологически активных соединений [4] и широко используются в качестве антиоксидантов и ингибиторов ВИЧ, в связи с этим актуальным становится усовершенствование способов получения диалкил (-арил) замещенных мочевины. Кроме того, они широко применяются в качестве ключевых промежуточных продуктов в органическом синтезе [5].

В данной статье рассматривается взаимодействие бензиламина с динитромочевина с возможностью образования бензиламинной соли динитромочевина, моно- и дизамещенной бензилмочевина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г.Бийск).

Регистрацию УФ-спектров проводили на Varian Cary 50UV.

Регистрацию ИК-спектров проводили на Фурье-спектрометре «ФТ-801» в таблетках с KBr с использованием приставки нарушения полного внутреннего отражения.

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре «Bruker AM-400» в растворе диметилсульфооксида (DMCO-d₆).

Бензиламин является коммерческим продуктом фирмы ACROS ORGANIC.

N, N'-динитромочевина (ДНМ) (1). Получали по методике, описанной в [6].

Бензиламинная соль динитромочевина (2). Навеску 2 г (0,013 моль) ДНМ добавляли к 20 мл дистиллированной воды, при перемешивании и температуре не выше 5 °С приливали 15 мл водного раствора бензиламина (1,43 г; 0,013 моль). Реакционную массу выдерживали при этой температуре в течение 15 мин. Отфильтровывали выпавший осадок. Продукт хорошо растворим в воде.

Выход – 1,05 г (30 % от теор.).

Т. пл. = 138-140 °С.

ИК, см⁻¹: 3160, 2986, 2914, 1703, 1589, 1503, 1380, 1295, 1208, 1184, 1074, 1096, 1000, 789, 7552, 695.

N-бензилнитромочевина (3). Навеску 1 г бензиламинной соли (2) (0,039 моль) растворяли в 25 мл дистиллированной воды. При перемешивании и температуре не выше 5 °С приливали 5 мл водного раствора бензиламина (0,42 г; 0,039 моль). В качестве катализатора использовали KOH (0,3 г). Реакционную массу нагревали до температуры 60-65 °С и выдерживали 3 ч. Протекание реакции отслеживали по УФ-спектрофотометру.

Выход – 0,45 г (60%)

Т.пл.=146-148 °С.

ИК, см⁻¹: 3056, 1653, 1629, 1601, 1567, 1375, 1184, 1090, 962, 791, 751 694.

N,N'-дибензилмочевина (4).

а) Навеску 0,24 г N-бензилнитромочевины (3) (0,0015 моль) растворяли в 15 мл дистиллированной воды. При перемешивании приливали 10 мл водного раствора бензиламина (0,0015 моль). В качестве катализатора использовали КОН (0,1 г). Реакционную массу постепенно нагревали до температуры 90 °С и выдерживали 3 ч. Протекание реакции отслеживали по УФ-спектрометру. После прекращения реакции выпавший осадок отделяли горячим фильтрованием, промывали холодной водой и высушивали.

Выход – 0,09 г (25 % от теор.)

Т. пл. 168-169 °С.

ИК, см⁻¹: 3351, 3315, 3063, 3031, 3086, 2923, 2878, 1626, 1572, 1453, 1492, 1263, 1081, 753, 729, 695

¹Н ЯМР 7,22-7,33 (10H, m, 2C₆H₅), 6,42-6,44 (2H, t, 2NH), 4,23 (2H, s, CH₂), 4,24 (2H, s, CH₂).

б) Навеску 5 г (0,033 моль) ДНМ добавляли к 60 мл дистиллированной воды, при перемешивании и температуре не выше 5 °С приливали 60 мл водного раствора бензиламина (0,1 моль). Реакционную массу постепенно нагревали до температуры 90 °С и выдерживали 4 ч. Отфильтровывали выпавший осадок, промывали холодной водой.

Выход – 5,76 г (72% от теор.)

Т.пл. = 166-168 °С

ИК, см⁻¹: 3353, 3321, 3063, 3031, 3086, 2924, 2876, 1626, 1572, 1453, 1493, 1262, 1081, 753, 729, 695

¹Н ЯМР 7,22-7,31 (10H, m, 2C₆H₅), 6,43-6,44 (2H, t, 2NH), 4,23 (2H, s, CH₂), 4,24 (2H, s, CH₂).

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

При получении N,N'-дибензилмочевины исследовали два пути синтеза, представленные на рис. 1.

1-путь – с выделением и анализом промежуточных продуктов реакции.

При смешивании водного раствора ДНМ с бензиламином образуется бензиламинная соль динитромочевины (2) (бледно-желтый кристаллический порошок). ИК спектр соединения (2) содержит широкий пик на 3160 см⁻¹, соответствующий колебаниям NH₃⁺-группы, характерный пик на 1703 см⁻¹, характерный для валентных симметричных колебаний С=О группы и на 1598 и 1295 см⁻¹ – для асимметричных и симметричных колебаний N-NO₂ группы, соответственно.

При нагревании в течение 3 ч соли (2) с бензиламином (мольное соотношение 1:1) до температуры 60-65 °С образуется бензилнитромочевина – продукт (3). УФ-спектроскопия подтверждает нуклеофильное замещение одной нитраминной группы смещением максимума поглощения с 273 нм на 257 нм (рис. 2). Идентификация полученного соединения физико-химическими методами анализа показала, что данное соединение относится к N-бензилнитромочевине.

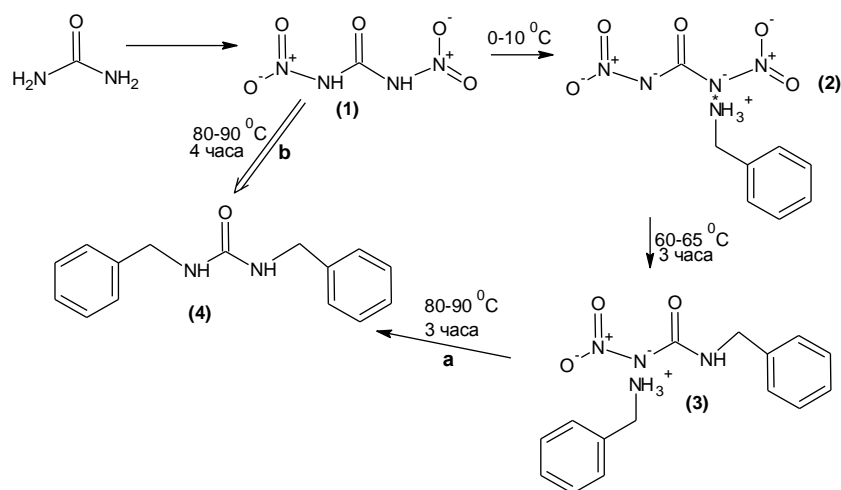
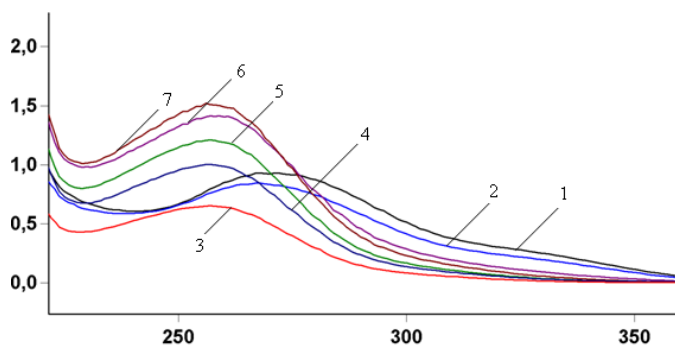


Рис. 1. Схема синтеза N,N'-дибензилмочевины



Примечание: 1 - 30 °С (5 мин), 2 - 50 °С (25 мин), 3 - 55 °С (80 мин), 4 - 60 °С (120 мин), 5 - 62 °С (150 мин), 6 - 65 °С (180 мин)

Рис. 2 – Зависимость смещение пика от температуры и времени выдержки в процессе реакции получения бензилнитромочевины

Несимметричное замещение нитраминной группы на бензиламинную, вероятно, происходит вследствие недостаточно высокой температуры реакционной смеси.

Дальнейшее исследование взаимодействия бензилнитромочевины с бензиламином при более высокой температуре (90 °С) и мольном соотношении 1:1 привело к получению симметричной дибензилзамещенной мочевины (4а) (белый кристаллический порошок). ИК-спектр образца представлен на рисунке 3а, в котором присутствуют характерные для данного соединения колебания, совпадающие с литературными данными [7]. ЯМР спектроскопия подтверждает строение (4а) мультиплетом 7,22-7,33 ppm, характерным для протонов ароматического кольца, триплетом 6,43-6,44 ppm -NH-группы и дублетом 4,23-4,24 ppm -CH₂-группы (табл. 1).

II – путь – без выделения промежуточных продуктов реакции.

При мольном соотношении 1:3 (ДНМ:бензиламин) без нагревания выпала бензиламинная соль. При дальнейшем нагревании до 90 °С образовавшаяся соль растворялась и через 1-2 часа выдержки начала осажаться N,N'-дибензилмочевина, после 4-х часов выход составил 75 %.

Процесс синтеза N,N'-дибензилмочевины без выделения промежуточных продуктов позволил сократить время реакции и увеличить выход.

При сравнении продуктов 4а и 4б между собой и относительно литературных данных [7] выявлено, что полученные продукты соответствуют структуре N,N'-дибензилмочевины.

Характеристики продуктов 4а и 4б, полученные методом ИК-спектроскопии, совпадают и приведены на рисунках 3а и 3б.

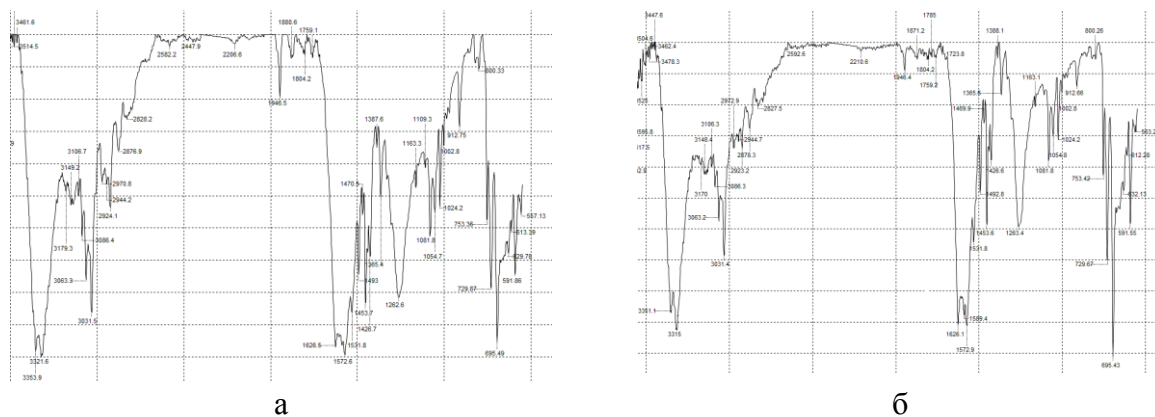


Рис. 3 – ИК-спектр N,N'-дибензилмочевины а – продукт 4а, б – продукт 4б

Исследование структур 4а и 4б ЯМР-спектроскопией показало, что в спектрах ¹H име-

ется химический сдвиг 4,23-4,24 ppm (-CH₂-), 6,42-6,43 ppm (-NH-) и 7,22-7,33 ppm (Ar-H), что под-

тверждает идентичную структуру обоих образцов (табл. 1).

Табл. 1. Характеристики N,N'-дибензилмочевины

Образец	Тпл, °С	ИК, см ⁻¹	¹ H ЯМР, ppm
4a	167-168	3351, 3315, 3063, 3031, 3086, 2923, 2878, 1626, 1572, 1453, 1492, 1263, 1081, 753, 729, 695	4,23; 4,24; 6,42-6,44; 7,22-7,33
4б	166-168	3353, 3321, 3063, 3031, 3086, 2924, 2876, 1626, 1572, 1453, 1493, 1262, 1081, 753, 729, 695	4,23; 4,24; 6,43-6,44; 7,22-7,31
Литературные данные	167-168	3337, 3086, 3062, 3030, 2919, 2874, 1627, 1613, 1589, 1574, 1493, 1472, 1453, 1421	4,23; 4,24; 6,43; 7,20-7,33;

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые была получена N,N'-дибензилмочевина из N,N'-динитромочевины. Исследованы два пути синтеза и проанализированы промежуточные продукты. Выявлено, что получение N,N'-дибензилмочевины без выделения промежуточных продуктов позволило сократить время реакции и увеличить выход.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Gyasov S.G., Sakovich G.V., Lobanova A.A., "Synthesis, Structure, and Properties of N,N'-Dinitrourea", *Propellants Explosives Pyrotechnics*. vol., 38. no.3, pp. 327–234, June 2013.
2. Взаимодействие N,N'-динитромочевины с основаниями / Ильясов С.Г. [и др.] // Журнал органической химии. – 2002. – Т.38. – № 12. – С. 1793–1799.
3. Ильясов Д.С., Исследование взаимодействия динитромочевины с *t*-бутиламином / Ильясов Д.С., Ильясов С.Г. // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 15–19.
4. Maurizio S., T. Pietro, and A. Perosa, "The synthesis of alkyl carbamates from primary aliphatic amines and dialkyl carbonates in supercritical carbon dioxide", *J. Tetrahedron Letters*, vol.43, pp. 1217–1219, 2002.
5. Yang J., P. Li, Y. Zhang, "Dinuclear N-heterocyclic carbene palladium(II) complexes as efficient catalysts for the Buchwald–Hartwig amination", *J. of Organometallic Chemistry*, vol.766, pp. 73–78, sep. 2014.
6. Синтез N,N'-динитромочевины / Лобанова А.А. [и др.], // ЖОрх. – 2002. – Т. 36, № 2. – С. 188-191
7. K. Orito, M. Miyazawa, T. Nakamura, A. Horibata, H. Ushito, H. Nagasaki, M. Yuguchi, S. Yamashita, T. Yamazaki, M. Tokuda, "Pd(OAc)₂-Catalyzed Carbonylation of Amines", *J. Org. Chem*, vol.71, pp. 5951–5958, July, 2006.

Синицына Анастасия Александровна – младший научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), nastya.sinitsyna.1994@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия, Тел 8 (3854) 30-19-80

Ильясов Сергей Гаврилович – доктор химических наук, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ilysow@ipset.ru, ул.Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия, Тел 8 (3854) 30-59-37

Чикина Майя Викторовна – кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-

энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), snikina_maya@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия, Тел 8 (3854) 30-19-80

Ильясов Дмитрий Сергеевич – ведущий инженер лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: Dimitrus1982@yandex.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия, Тел.: 8(3854) 30-19-80

DEVELOPMENT OF SYNTHESIS OF N,N'-DIBENZYLUREA FROM N,N'-DINITROUREA

A.A. Sinitsyna, S.G. Ilyasov, M.V. Chikina, D.S. Ilyasov

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk

Abstract – This study develops a new method for the synthesis of N, N'-dibenzylurea by reacting N, N'-dinitrourea with benzylamine, depending on the reaction mixture temperature. Two synthetic pathways were under study: pathway I – synthesis of N,N'-dibenzylurea via the isolation and characterization of the reaction intermediates, and maintenance of certain temperature conditions; pathway II – without isolation of the reaction intermediates. The isolated intermediates were benzylamine salt and monosubstituted benzyl nitrourea. The studies revealed that the preparation of N,N'-dibenzylurea without isolating the intermediates allowed the reaction time to be shortened and the yield to be increased. Characterization of the reaction end-products resulted from the two pathways showed that the IR and ¹H NMR spectra and melting point are consistent with the literature data, corroborating that the both samples are identical in structure.

Index terms: N, N'-dibenzylurea, N, N'-dinitrourea, benzylamine.

REFERENCES

- Ilyasov S.G., Sakovich G.V., Lobanova A.A., "Synthesis, Structure, and Properties of N, N'-Dinitrourea", *Propellants Explosives Pyrotechnics*, vol., 38. no.3, pp. 327-234, June 2013.
- Interaction of N, N'-dinitrourea with bases / Ilyasov SG [and others] // *Journal of Organic Chemistry*. - 2002. - T.38. - No. 12. - P. 1793-1799.
- Ilyasov DS, Investigation of the interaction of dinitrourea with t-butylamine / Ilyasov DS, Ilyasov SG // *Polzunovsky Herald*. - 2013. - No. 3. - P. 15-19.
- Maurizio S., T. Pietro, and A. Perosa, "The synthesis of alkyl carbamates from the primary aliphatic amines and dialkyl carbons in supercritical carbon dioxide", *J. Tetrahedron Letters*, vol. 43, pp. 1217-1219, 2002.
- Yang J., P. Li, Y. Zhang, "Dinuclear N-heterocyclic carbene palladium (II) complexes as efficient catalysts for the Buchwald-Hartwig amination", *J. of Organometallic Chemistry*, vol.766, pp. 73-78, sep. 2014.
- Synthesis of N, N'-dinitramourea / Lobanova AA [and others], // *ЖОрх*. - 2002. - T. 36, No. 2. - P. 188-191
- K. Orito, M. Miyazawa, T. Nakamura, A. Horibata, H. Ushito, H. Nagasaki, M. Yuguchi, S. Yamashita, T. Yamazaki, M. Tokuda, "Pd (OAc)₂-Catalyzed Carbonylation of Amines", *J. Org. Chem*, vol. 71, pp. 5951-5958, July, 2006.

Sinitsyna Anastasia Aleksandrovna – Junior Research Scientist at the Laboratory of High-Energy Compounds Synthesis, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), sinitsyna.nastya.1994@mail.ru, ul. Socialisticheskaya, 1, Biysk, 659322, Russia, tel.: 8 (3854) 30-19-80

Ilyasov Sergey Gavrilovich – Dr. (Chem.), Deputy Director for Research, Head of the Laboratory of High-Energy Compounds Synthesis, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), ilyasov@ipcet.ru, ul. Socialisticheskaya, 1, Biysk, 659322, Russia, tel.: 8 (3854) 30-59-37

Chikina Maya Viktorovna – Cand. Sci. (Chem.), Junior Research Scientist at the Laboratory of High-Energy Compounds Synthesis, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), cnikina_maya@mail.ru, ul. Socialisticheskaya, 1, Biysk, 659322, Russia, tel.: 8 (3854) 30-19-80

Ilyasov Dmitri Sergeevich – Lead Engineer at the Laboratory of High-Energy Compounds Synthesis, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), e-mail: Dimitrus1982@yandex.ru, ul. Socialisticheskaya, 1, Biysk, 659322, Russia, tel.: 8(3854) 30-19-80