

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ОКТААЗАДИОКСОДЕКАГИДРОАНТРАЦЕНА

В.С. Глухачева, С.Г. Ильясов

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

Представлены результаты экспериментальных исследований по разработке нового, трех стадийного способа синтеза 2,3,4а,6,7,8а, 9,10-октааза-4,8-диоксо-3,4,4а,7,8,8а, 9,9а,10,10а-декагидроантрацена из мочевины: нитрованием мочевины до симметричной N,N'-динитромочевины, и ее последующим взаимодействием с бис(гидразон)глиоксалем при нагревании. При этом необходим как минимум двукратный избыток N,N'-динитромочевины вследствие ее быстрого гидролиза, что так же способствует смещению рН среды в кислую сторону, необходимую для трициклизации. Показано, что выделение из реакционной массы промежуточной бисгидразонной соли N,N'-динитромочевины и ее последующий нагрев в воде приводит к получению как моноциклического так и трициклического продукта в зависимости от условий протекания реакции. На данный момент это самый простой и эффективный метод синтеза трициклического соединения **1**. т.к. суммарный выход повышается с 4 % до 33% при значительном сокращении временных затрат, по сравнению с другими известными методиками.

Ключевые слова: N,N'-динитромочевина, глиоксаль, бис(гидразон)глиоксаль, трициклизация, октаазадиоксодекагидроантрацен.

ВВЕДЕНИЕ

Циклические системы, содержащие в своей структуре атомы азота, привлекают внимание химиков-синтетиков, как потенциальные высокоэнергетические соединения с повышенной плотностью, а также перспективные компоненты твердых ракетных топлив и композиционных ВВ.

При этом большинство гетероциклических соединений обладают повышенной биологической активностью. И как следствие, на сегодняшний день более 70% медицинских препаратов построены на основе гетероциклов.

Ранее нами сообщалось о синтезе нового, интересного типа гетероциклических соединений 2,3,4а,6,7,8а,9,10-октааза-4,8-диоксо-3,4,4а,7,8,8а,9,9а, 10,10а-декагидроантрацена (**1**) гидролитической трициклизацией бис(нитросемикарбазон)глиоксала в водной среде при нагреве с суммарным выходом 4% в 4 стадии, а также прямым взаимодействием бис(нитросемикарбазон)глиоксала с бис(гидразон)глиоксалем (БГГ) с суммарным выходом 13% в 5 стадий. [1].

Соединение (**1**) представляет собой плоскую конденсированную систему аналогичную антрацену, содержащую два фрагмента гидразина, два фрагмента гидразона, два фрагмента этилена и две карбонильные группы, состоящую из трех шестичленных колец, из которых два – 1,2,4 – триазиновые, а один – 1,2,4,5-тетразиниевый (Рис.1). Это перспективный продукт

органического синтеза, способный вариативно образовывать как кислые соли [2] так и динитро- или тетранитропроизводные. Направление протекания реакции зависит от использования соответствующих нитрующих смесей: азотной кислоты, ее смесей с серной или уксусной кислотами, а также уксусным ангидридом. Так же известно, что гидролитическое разложение исходного трицикла **1** азотистой кислотой приводит к получению 1,4 – диформил – 1,2,4,5 – тетразин – 3,6 – дикарбоксил диазида [3]. Данные соединения представляют интерес в качестве ценных синтонов для создания биологически активных веществ и высокоэнергетических соединений.

Известные методы синтеза трицикла **1** представляют собой многостадийные процессы и обладают низкими суммарными выходами от 3 до 13% в пересчете на исходную мочевины, что сильно затрудняет проведение дальнейших исследований и продвижению данного гетероциклического соединения в качестве биологически активного или энергетически насыщенного вещества. В связи с этим, целью исследований являлась разработка простого и удобного метода получения 2,3,4а,6,7,8а,9,10-октааза-4,8-диоксо-3,4,4а,7,8,8а,9, 9а,10,10а-декагидроантрацена взаимодействием доступной и дешевой N,N'-динитромочевины (ДНМ) с бис(гидразон)глиоксалем (БГГ).

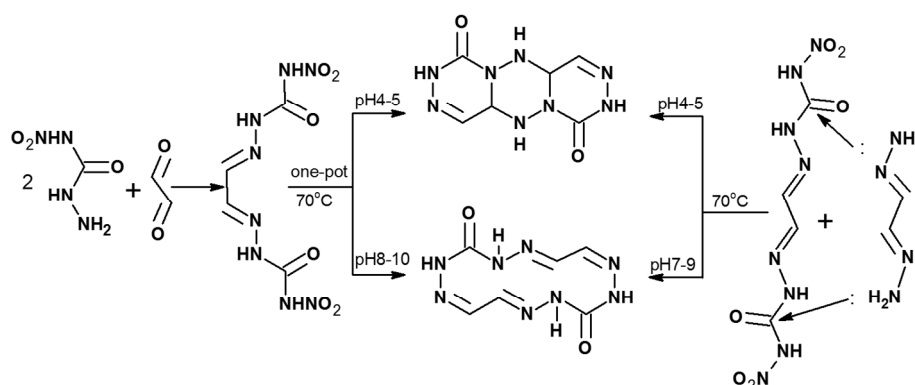


Рис. 1. Синтез 2,3,4а, 6,7,8а, 9,10-октааза-4,8-диоксо-3,4,4а, 7,8,8а, 9,9а, 10,10а-декагидроантрацена (1) и 1,2,4,5,8,9,11,12-октаазациклотетрадека-5,7,12,14-тетраен-3,10-дион (2) из бис(нитросемикарбазон)глиоксали

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию ИК-спектров проводили на Фурье-спектрометре «ФТ-801» с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения.

Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Bruker AM-400», в качестве растворителя использовали ДМСО- d_6 .

Исходные N,N'-динитромочевину и бис(гидразон)глиоксали получали по известным методикам [4,5].

Получение 2,3,4а,6,7,8а,9,10-октааза-4,8-диоксо-3,4,4а,7,8,8а,9,9а,10,10а-декагидроантрацена (1) К 100 мл воды добавляли 18,0 г (0,12 моль) N,N'-динитромочевины при 0-5 °С и при постоянном перемешивании медленно приливали водный раствор бис(гидразон)глиоксали 3,44 г (0,04 моль) в 100 мл воды. Выдерживали 7 ч, при нагревании до 70 °С. Охлаждали, и отфильтровывали выпавший осадок, промывали водой. Выход 2,19 г (48,8 %), $t_{раз} = 253$ °С. УФ-спектр: $\lambda_1 = 247$ нм, $\lambda_2 = 204$ нм, вода. ИК-спектр: 3318, 3194, 3065, 3027, 2954, 2898, 1690, 1644, 1533, 1439, 1429, 1347, 1282, 1206, 1184, 1107, 1067, 984, 883, 830, 691. ЯМР-спектры: 1H NMR (ДМСО- d_6 400.13 MHz) δ_H (ppm): 5.139-5.171 (dd, $J=10.4, 2.3$; 2H, CH), 5.808-5.834 (m, 3 $J=10.7, 2H, NH$), 6.693-6.698 (d, $J=2.3$; 2H, HC=N), 10.348 (s, 2H, NH); ^{13}C NMR (ДМСО- d_6 100.61 MHz) δ_C (ppm): 69.55 (CH), 132.84 (C=N), 149.20 (C=O).

Синтез 1,2,4,5,8,9,11,12-октаазациклотетрадека-5,7,12,14-тетраен-3,10-дион (2) К 100 мл воды добавляли 6,0 г (0,4 моль) N,N'-динитромочевины при 0-5 °С и при постоянном перемешивании медленно приливали водный раствор бис(гидразон)глиоксали 3,44 г (0,04 моль) в 100 мл воды. Выдерживали 4 ч, при нагревании до 60 °С. Выпавший осадок отфильтровали. Выход – 2,08 г (46,4 %). УФ-спектр: $\lambda_1 = 316$ нм, $\lambda_2 = 200$ нм. ИК-спектр: 3204, 3056, 1670, 1610, 1588, 1526, 1396, 1308, 1234, 1148, 934. ЯМР-спектры: 1H NMR (ДМСО- d_6 400.13 MHz) δ_H (ppm):

7.363-7.400 (m, 2H, HC=N), 7.707 (m, 1H, NH), 7.842 (m, 1H, NH); ^{13}C NMR (ДМСО- d_6 100.61 MHz) δ_C (ppm): 136.06 (HC=N), 152.07 (C=O).

Получение огневой соли [N,N'-бис(гидразон)глиоксали][N,N'-динитромочевины (3а)] К 100 мл воды добавляли 3,0 г (0,02 моль) N,N'-динитромочевины при 0-5 °С и при постоянном перемешивании медленно приливали водный раствор бис(гидразон)глиоксали 1,72 г (0,02 моль) в 100 мл воды. Выдерживали 4 ч, при температуре не выше 22 °С. Отфильтровывали выпавший осадок, промывали водой. Выход 1,94 г (41,1 %), $t_{раз} = 225$ °С. УФ-спектр: $\lambda_1 = 330$ нм, $\lambda_2 = 274$ нм, вода. ИК-спектр: 3209, 3000, 2898, 2824, 1692, 1605, 1548, 1501, 1421, 1289, 1290, 1080, 907, 880, 783. ЯМР-спектры: 1H NMR (ДМСО- d_6 400.13 MHz) δ_H (ppm): 5.76 (s, 1H, CH), 6.96-7.22 (m, 3H, NH_3^+).

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Для достижения поставленной цели следовало решить следующие задачи:

- Во-первых, изучить пути взаимодействия ДНМ с БГГ в зависимости от мольного соотношения и температуры реакции;

- Во-вторых, изучить состав и структуру промежуточных продуктов реакции.

Из предыдущих исследований известно, что в зависимости от условий протекания реакции взаимодействия 4-нитросемикарбазида с глиоксалем (в частности pH среды) возможно образование, как трициклического соединения **1**, так и моноциклического 1,2,4,5,8,9,11,12-октаазациклотетрадека-5,7,12,14-тетраен-3,10-дион (макрогетероцикла **2** состоящего из четырнадцати атомов, из которых восемь азотов). В связи с этим возникло предположение, что ДНМ при взаимодействии с БГГ так же может образовывать, как моноцикл **2**, так и трицикл **1**.

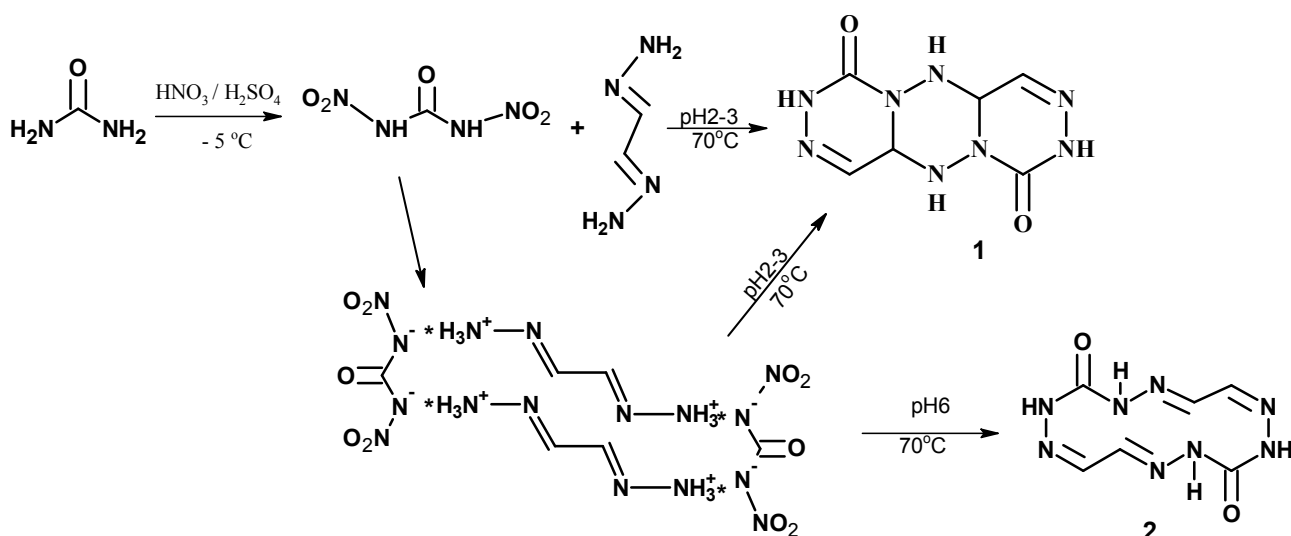


Рис. 2. Схема протекания реакции с образованием соединения 1,2 и 3

С целью подтверждения данного предположения нами была проведена серия экспериментов, взаимодействия водного раствора ДНМ с БГГ в различных мольных соотношениях от 1:1 до 1:3, при нагревании до 70°C , в течение различного времени от 3 до 7 ч. В результате исследований удалось выделить два осадка (рис.2). Идентификация которых подтвердила наше предположение, т.к. физико-химические характеристики, в частности ИК-, УФ- и

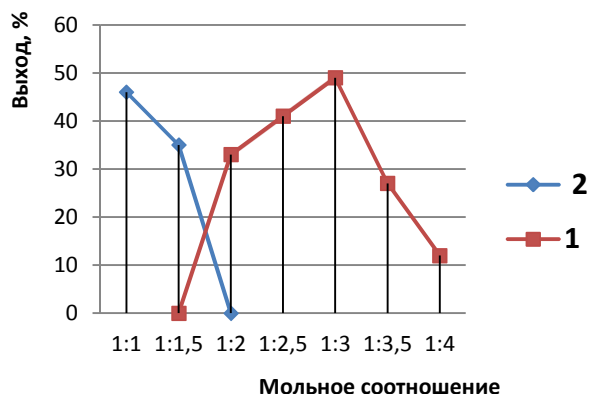


Рис. 3. Зависимость выходов соединений 1 или 2 от мольного соотношения реагентов при 70°C в течение 7 ч

Исходя из полученных данных, оптимальным соотношением для синтеза соединения 1 является трехкратный избыток ДНМ, при этом дальнейшее увеличение избытка ДНМ приводит к снижению выхода трицикла 1 из-за повышенной кислотности реакционной массы приводящей к побочным реакциям кислотного гидролиза. Для синтеза соединения 2 оптимально эквимольное соотношение 1:1.

При этом время реакции тоже влияет на выход конечного продукта. Количественное обнаружение

ЯМР- спектры полностью совпадают с литературными данными [1]. Обнаружено, что за 4 ч при эквимольном соотношении или небольшом избытке ДНМ реакция протекает с образованием моноцикла 2. При двукратном и более избытке ДНМ, в ходе реакции за 7 ч образуется трицикл 1.

Результаты исследования влияние мольного соотношения, в частности избытка ДНМ на реакцию трициклизации представлены на рисунке 3. трициклического продукта 1 начинается только спустя 6 ч нагрева, до этого времени продуктом реакции зафиксирован моноцикл 2. При этом кристаллический осадок, начинает выпадать практически сразу, после смешения реагентов и в ходе исследований было обнаружено, что это ранее неизвестное соединение предположительно соль 3 т.к. известно, что с аминами ДНМ образует ониевые соли [6-9].

Ввиду отсутствия данных в литературе о протекании и конечных продуктах данной реакции, можно предположить существование соединения 3 в виде четырех солевых структур строения 3а-3г (рис.4). Для подтверждения строения соединения 3, были проведены исследования по получению и выделению промежуточной соли в кристаллическом виде. Взаимодействие водного раствора ДНМ с бис(гидразон)глиоксальем в различных мольных соотношении при комнатной температуре приводит к осаждению соли через 10 мин после смешения реагентов. Оптимальным условием для максимального выхода в 41%, является эквимольное соотношение ДНМ к БГГ и время выдержки 4 ч при комнатной температуре. Дальнейшее увеличение времени выдержки, избытка ДНМ и повышение температуры реакции приводит к образованию

примесей моноцикла **2** и трициклического соединения **1**.

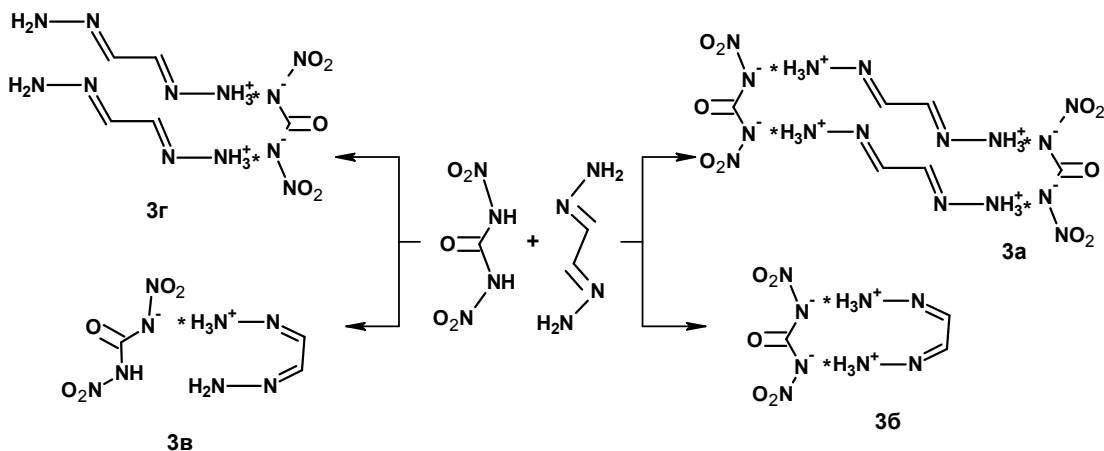


Рис. 4 Предполагаемые структуры солей 3а-г

В ходе реакции выделен устойчивый на воздухе, рыжий кристаллический продукт **3**, с температурой разложения 225 °С. ИК-спектр которого отличается от исходных продуктов реакции и имеет иное строение, а наличие широкой сильной полосы поглощения в области 3000 см⁻¹ соответствует колебаниям связи Н-Н в катионе NH₃⁺ (табл. 1).

Табл. 1. Данные ИК-спектров соединений **1**, **2** и **3**

| Наименование | Соединение 1 , (см ⁻¹) | Соединение 2 , (см ⁻¹) | Соль 3 , (см ⁻¹) |
|---|---|---|-------------------------------------|
| межмолекулярная Н-связь | Отс. | Отс. | 3209 (с.) |
| R-(NH ₃ ⁺) ₂ ν, δ (N-H) | 3318, 3194, 3065, 1644, 1531 | 3204, 3056, 1610, 1588, 1526 | 3000 (ш. с.), 1548(с.), 1501 (сл.) |
| CH ν _{асим} | 2954 (сл.) | | 2898 (сл.) |
| CH ν _{сим} | 2898 (сл.) | | 2824 (сл.) |
| CH δ _{асим} | 1439 (сл.) | 1396 | 1421 (сл.) |
| *C=O ν | 1690 (с.) | 1670 | 1692 (с.) |
| C-N | 1282 (с.) | 1234 | 1190 (оч.с.) |
| NH-NO ₂ | Отс. | Отс. | 1605 (с), 1289 (с) |

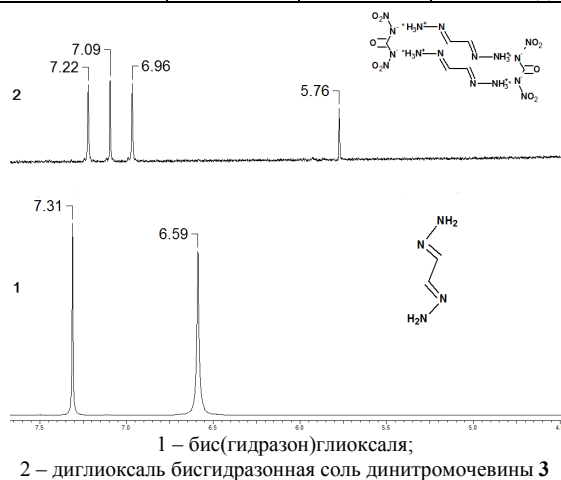


Рис. 5. Сравнение ¹Н ЯМР спектров бис(гидразон)глиоксала (**1**) и соединения **3** (**2**) в ДМСО-D₆

Как видно из рисунка 5, в ¹Н ЯМР- спектре полученного образца отсутствуют синглетные протоны NH₂ группы исходного бис(гидразон)глиоксала на 6,59 м.д, а характерный сигнал для двойной связи метиновых протонов сдвинут на 5.76 м.д. из-за влияния аниона динитромочевины, при этом появляется характерный триплет соответствующий протонам катиона NH₃⁺ на 6,96-7,22 м.д. [2]. Расщепление сигнала на несколько равнозначных пиков свидетельствует о взаимодействии рассматриваемого протона с другими неэквивалентными протонами. Исходя из правила мультиплетности можно утверждать, что число протонов, находящихся при соседних атомах нитрамидного протона NH-NO₂ равно 2, то есть NH₂ группа бис(гидразон)глиоксала взаимодействует с нитрамидной группой, с образованием NH₃⁺ катиона. Отсутствие свободных протонов NH- и NH₂ групп говорит об одинаковой ионизации нитрамидных атомов азота ДНМ и полной нейтрализации Н-Н кислоты с образованием в растворе аци-формы нитрогруппы с катионом NH₃⁺, что соответствует литературным данным [10]. Таким образом, проведенные исследования по взаимодействию ДНМ с бис(гидразон)глиоксала показали, что промежуточными продуктами являются соединения **3а** или **3б**.

Косвенным подтверждением строения соли **3** может выступать дальнейший ее гидролиз с образованием соответствующего циклического продукта (рис. 6).

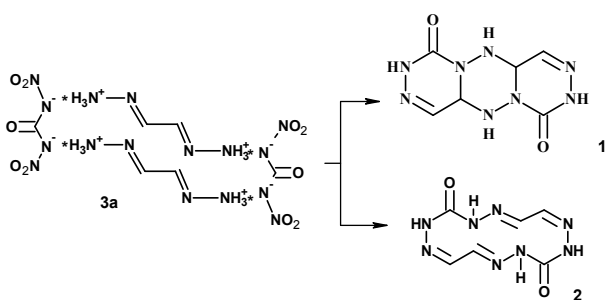


Рис. 6. Предполагаемая схема протекания реакции с образованием циклических соединений

Проведенные эксперименты по нагреванию водного раствора соли **3** при различных значениях pH среды. Показали, что, нагрев до 70°C в течение 7 ч при pH=6 приводит к получению моноцикла **2** с выходом до 96 %, подкисление реакционной массы (уксусной или соляной кислотой) до pH=2 приводит к выделению трицикла **1** с выходом до 41 % в расчете на соль **3а**. Полученные продукты идентифицированы по ИК- и ЯМР- спектрам и соответствуют литературным данным [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан новый метод получения 2,3,4а,6,7,8а,9,10-октааза-4,8-диоксо-3,4,4а,7,8,8а,9,9а,10,10а-декагидроантрацена **1**, взаимодействием N,N'-динитромочевины с бис(гидразон)глиоксала с максимальным выходом 48,8 % (в пересчете на динитромочевину), при нагревании до 70 °С в течение 7 ч.

2. Исследованиями показано, что при взаимодействии динитромочевины с бис(гидразин)глиоксала в водной среде при мольном соотношении от 1:1 до 1:3 при комнатной температуре образуется ониевая соль [N,N'-бис(гидразон)глиоксала][N,N'-динитромочевина-дианион **3а**. Структура соли идентифицирована ИК- и ЯМР-спектроскопией.

3. В водной среде ониевая соль **3а** при температуре 70 °С разлагается и в зависимости от pH среды и времени реакции образуется 2,3,4а,6,7,8а,9,10-октааза-4,8-диоксо-3,4,4а,7,8,8а,9,9а,10,10а-декагидроантрацена **1** или 1,2,4,5,8,9,11,12-октаазазациклотетрадека-5,7,12,14-тетраен-3,10-диона **2**.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Glukhacheva, V.S., Ilyasov S. G., Obratsov A. A., Gatilov Y. V. and Eltsov I. V. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2018. – P. 1265-1273. DOI: 10.1002/ejoc.201701689
2. Глухачева В.С., Ильясов С.Г., Ермошина В.А. // *Фундаментальные исследования.* – 2018. – №11-2. – с.137-142.
3. I'yasov, S.G., Glukhacheva V.S., Yermoshina V. A., and Eltsov I. V. // *ZAAC* . – 2019. – 645. – P. 792-796. DOI: 10.1002/zaac.201900091
4. I'yasov S.G., Sakovich G.V., Lobanova A.A. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* – 2013. DOI: 10.1002/prep.201200030.
5. Zhao, Xiao-Hui; Ye, Zhi-Wen // *Chinese Chemical Letters.* – 2014. – vol. 25. – 2, p. 209 – 211. DOI: 10.1016/j.ccl.2013.11.005.
6. I'yasov S.G., Lobanova A.A. // *Russ. J. Org. Chem.* – 2002. – V. 38. – P. 1806.
7. C.Ye, H.Gao, B.Twam ley, J.M.Shreeve. *New J. Chem.*, 32, 317 (2008). DOI: 10.1039/b712417a.
8. Y.Guo, G-H.Tao, Y-H.Joo, R.Wang, B.Twamley, D.A.Parrish, J.M.Shreeve. *Energy&Fuels*, 23, 4567 (2009). DOI:10.1021/ef900691q.
9. Глухачева В.С., Ильясов С.Г., Толстикова Т.Г. // *Южно-сибирский научный вестник.* – 2014. – №4(8). – с.15-18.
10. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Багрянская И.Ю., Рыбалова Т.В., Гатиллов Ю.В. // *ЖСХ.* – 2009. – Т. 50. – № 6. – С. 1115.
11. Ильясов Д.С., Глухачева В.С., Ильясов С.Г. // *Южно-сибирский научный вестник.* – 2019. – №4(28). – с.75-80. DOI: 10.25699/SSSB.2019.28.46353

Глухачева Вера Сергеевна – старший научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)301980, e-mail: vera2878@mail.ru.

Ильясов Сергей Гаврилович – заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)305937, e-mail: ilyasow@ipcet.ru

A NEW SYNTHETIC METHOD FOR OCTAAZADIOXODECAHYDROANTHRACTHENE

V.S. Glukhacheva, S.G. Il'yasov

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

Abstract – Here we report the results of experimental studies on the development of a new three-pot method for the synthesis of 2,3,4a, 6,7,8a, 9,10-octaaza-4,8-dioxo-3,4,4a, 7,8,8a, 9,9a, 10,10a-decahydroanthracene from urea by nitration of urea to symmetric N,N'-dinitrourea followed by the reaction of the latter with bis(hydrazine)glyoxal when heated. In this case, at least a twofold excess of N,N'-dinitrourea is required due to its fast hydrolysis, which also facilitates the pH shift of the medium towards the acidic required for tricyclization. The liberation of the bishydrazone salt of N,N'-dinitrourea and its further heating in water were shown to furnish both a monocyclic and a tricyclic product, depending on the reaction conditions. At this point, this is the simplest and most efficient method for the synthesis of tricyclic compound 1 because the total yield rises from 4% to 33%, with the time costs considerably reduced as compared to the other known methods.

Index terms: N,N'-dinitrourea, glyoxal, bis(hydrazone)glyoxal, tricyclization, octaazadioxodecahydroanthracene.

REFERENCES

1. Glukhacheva V.S., Il'yasov S. G., Obratsov A. A., Gatilov Y. V. and Eltsov I. V. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2018. – P. 1265-1273. DOI: 10.1002/ejoc.201701689
2. Glukhacheva V.S., Il'yasov S.G., Yermoshina V.A. // *Fundamental Research.* – 2018. – No.11-2. – P.137-142.
3. Il'yasov, S.G., Glukhacheva V.S., Yermoshina V. A., and Eltsov I. V. // *ZAAC.* – 2019. – 645. – P. 792-796. DOI: 10.1002/zaac.201900091
4. Il'yasov S.G., Sakovich G.V., Lobanova A.A. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* – 2013. DOI: 10.1002/prop.201200030.
5. Zhao, Xiao-Hui; Ye, Zhi-Wen // *Chinese Chemical Letters.* – 2014. – vol. 25. – 2, p. 209 – 211. DOI: 10.1016/j.ccl.2013.11.005.
6. Il'yasov S.G., Lobanova A.A. // *Russ. J. Org. Chem.* – 2002. – V. 38. – P. 1806.
7. C.Ye, H.Gao, B.Twamley, J.M.Shreeve. *New J. Chem.*, 32, 317 (2008). DOI: 10.1039/b712417a.
8. Y.Guo, G-H.Tao, Y-H.Joo, R.Wang, B.Twamley, D.A.Parrish, J.M.Shreeve. *Energy&Fuels*, 23, 4567 (2009). DOI:10.1021/ef900691q.
9. Glukhacheva V.S., V.S., Il'yasov S. G., Tolstikova T.G. // *South-Siberian Scientific Bulletin.* – 2014. – No.4(8). – P.15-18.
10. Il'yasov S.G., Lobanova A.A., Bagryanskaya I.Yu., Rybalova T.V., Gatilov Yu.V. // *Journal of Structural Chemistry.* – 2009. – V. 50. – No. 6. – P. 1115.
11. Il'yasov D.S., Glukhacheva V.S., Il'yasov S.G. // *South-Siberian Scientific Bulletin.* – 2019. – No.4(28). – P.75-80. DOI: 10.25699/SSSB.2019.28.46353

Glukhacheva Vera Sergeevna – Senior 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), tel.: (3854)301980, e-mail: vera2878@mail.ru.

Il'yasov Sergey Gavrilovich – Head of Laboratory, 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), tel.: (3854)305937, e-mail: ilysow@ipcet.ru.