

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЧЕВОЙ КИСЛОТЫ С БЕНЗИЛАМИНОМ

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

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

В данной статье приведены результаты исследования взаимодействия мочево́й кислоты с бензиламином в присутствии в качестве окислителя персульфата натрия. Показано, что в результате реакции образуется 4-бензилимино-5-бензиламиноаллантион при мольных соотношениях исходных компонентов 1:2 и 1:3, при мольном соотношении 1:4 получается смесь 4-бензилимино-5-бензиламиноаллантиона и 1-бензилимино-4-бензилиминоаллантиона. При последующем окислении 4-бензилимино-5-бензиламиноаллантиона персульфатом натрия в присутствии аммиака образуется 4-бензилиминоаллантион, таким образом, синтез этого соединения осуществляется в две стадии. Если в реакцию с мочево́й кислотой вводить сразу бензиламин и аммиак в присутствии окислителя также образуется 4-бензилиминоаллантион.

Результаты данных исследований интересны и работа имеет продолжение.

Ключевые слова: мочево́й кислота, 4-бензилимино-5-бензиламиноаллантион, персульфат натрия, бензиламин.

ВВЕДЕНИЕ

Мочево́й кислота является исходным соединением во многих органических синтезах различных азотсодержащих гетероциклов, одним из важнейших можно выделить гексабензилгексааза[3.3.3]пропеллан **1** [1], который по литературным данным [2] при нитролизе образует перспективное новое нитросоединение **2**.

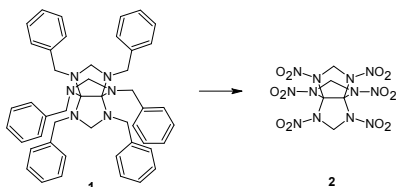


Рис. 1. Гексабензилгексааза[3.3.3]пропеллан **1** и гексанитрогексааза[3.3.3]пропеллан **2**

Гексабензилгексааза[3.3.3]пропеллан **1** в настоящее время получают пятистадийным методом синтеза [3]. На первой стадии происходит образование 1,5-диаминогликольурилы **4** (в качестве побочного продукта 4-имино-5-аминоаллантион **5**), который в среде диметилсульфоксида и хлористого метилена взаимодействует с дитрет-бутилдипропионатом (Boc₂O) с образованием пропелланового каркаса **6**, после чего защитные Boc-группировки снимают в среде трифторуксусной кислоты с образованием продукта **7**. Далее проводят бензилирование аминогрупп и получают продукт **8**, на пятой стадии проводят восстановление карбонильных групп до целевого соединения **1** (рис. 2).

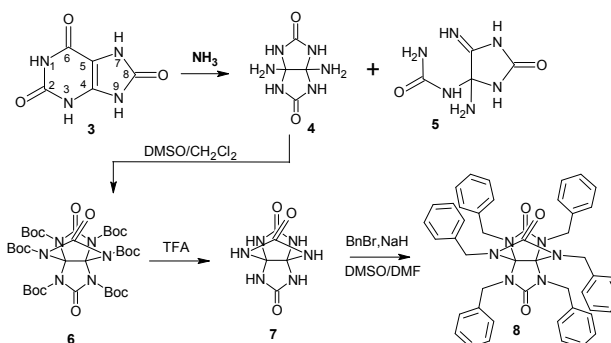


Рис. 2. Схема синтеза гексабензилгексааза[3.3.3]пропеллана

По литературным данным 4-имино-5-аминоаллантион **5** при заикловывании может образовывать 1,5-диаминогликольурил **4** [3].

Ранее нами были проведены исследования влияния окислителя на процесс получения 1,5-диамино-3,7-диоксо-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октана. Показано, что при окислении мочево́й кислоты персульфатом натрия при мольных соотношениях 1:1 образуется только один продукт окисления, при мольном соотношении 1:2 образуются два продукта окисления, а при соотношениях 1:3 и 1:4 образуется один продукт реакции, 1,5-диаминогликольурил. ЯМР-спектроскопией показано, что промежуточный продукт реакции, получаемый при мольном соотношении 1:1 и 1:2, не соответствует ранее опубликованному 5-амино-4-иминоаллантиону [4].

Сведений о взаимодействии мочево́й кислоты с производными аммиака в литературе отсутствуют.

Целью данной работы является исследование взаимодействия мочево́й кислоты с бензиламином.

При взаимодействии мочево́й кислоты с бензиламином возможно образование гликольуриловой структуры с бензильными

заместителями, что позволило бы сократить метод синтеза **1** на несколько стадий.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Исследование взаимодействия мочевого кислоты с бензиламином на первом этапе проводили в условиях получения диаминогликольурилы [3], но вместо аммиака использовали бензиламин и различные мольные соотношения мочевого кислоты : бензиламин, в результате реакций образуется два продукта, в смеси или один в зависимости от условий (рис. 3).

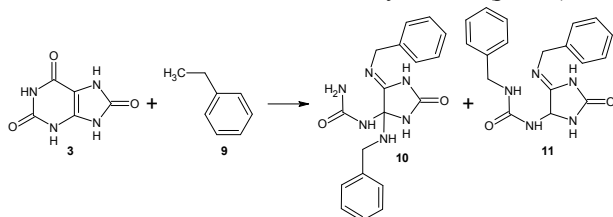


Рис. 3. Взаимодействие мочевого кислоты с бензиламином

Табл. 1. Условия реакции взаимодействия мочевого кислоты бензиламином

№	м _{МК} /м _{БА} , г	Мольное соотношение МК:БА	V _{H₂O} , мл / m _{NaCl} , г	m _{Na₂S₂O₈} , г	T _{р-ции} , °С	Продукты реакции
1	1,68/2,14	1:2	30/4	4,76	0	10
2	1,68/3,21	1:3	30/4	4,76	0	10
3	1,68/4,28	1:4	30/4	4,76	0	10+11
4	1,68/4,28	1:4	30/4	9,52	0	10+11
5	1,68/4,28	1:4	30/4	9,52	плюс 5	10+11
6	1,68/4,28	1:4	30/4	9,52	минус 5	10+11

При мольном соотношении исходных компонентов 1:4 проводили ряд экспериментов при температуре минус 5 °С, 0 °С, плюс 5 °С, а также с увеличенным вдвое количеством окислителя, во всех случаях была получена смесь двух продуктов реакции **10** и **11**.

При снижении мольного соотношения до 1:3 и 1:2 в качестве продукта реакции был выделен 4-бензилимино-5-бензиламиноаллантион **10**, но при мольном соотношении 1:2 выход выше. Соединение **11** без примеси **10** выделить не удалось.

Спектральные характеристики соединений **10**, а также смеси **10** и **11** представлены в табл. 2.

Полученный 4-бензилимино-5-бензиламиноаллантион **10** до гликольуриловой структуры не зацикловывается, что можно объяснить пространственными затруднениями из-за объемной бензильной группы.

Следующим шагом наших исследований было заместить одну бензильную группу на аминогруппу, чтобы получить несимметрично замещенный гликольурил.

В качестве исходного вещества брали дибензилпроизводное аллантиона. Реакцию проводили следующим образом: в водной среде, при температуре 0 °С к 1,43 г соединения **10** добавляли 7 мл 25 %

При взаимодействии мочевого кислоты **3** с бензиламином в мольном соотношении 1:4 в водной среде в присутствии окислителя Na₂S₂O₈ в мольном соотношении **3** : Na₂S₂O₈ – 1:4 образуется смесь продуктов 4-бензилимино-5-бензиламиноаллантион **10** и 1-бензиламино-4-бензилиминоаллантион **11**.

В табл. 1 приведены условия исследования влияния мольного соотношения на продукты реакции мочевого кислоты с бензиламином в присутствии окислителя Na₂S₂O₈.

водного аммиака, 4 г NaCl и 4,284 г Na₂S₂O₈, после выдержки 2 часа при этой температуре добавляли еще 10 мл 25 % водного аммиака и выдерживали еще час при температуре 25 °С. Полученный осадок сушили на воздухе до постоянного веса. Продуктом данной реакции является 4-бензилиминоаллантион **12**. Схема реакции представлена на рис. 4.

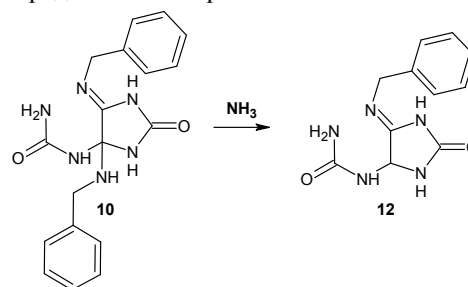


Рис. 4. Взаимодействие 4-бензилимино-5-бензиламиноаллантиона с аммиаком

Из рис. 4 видно, что при окислении **5** вместо замещения на аминогруппу произошло отщепление одной бензильной группы с образованием **12**, спектральные характеристики соединения представлены в таблице 2.

При взаимодействии мочевого кислоты с бензиламином и аммиаком одновременно образуется также соединение **12** (рис.5).

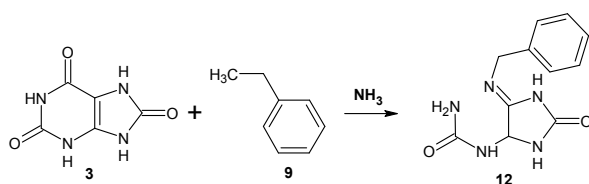


Рис. 5. Взаимодействие мочевой кислоты бензиламином и аммиаком

Реакцию проводили следующим образом: в водной среде, при температуре 0 °С к 1,68 г соединения **3** добавляли 7 мл 25 % водного аммиака, 4 г NaCl, 2,14 г бензиламина и постепенно при этой температуре порционно дозировали 4,284 г Na₂S₂O₈, после выдержки 2 часа при 0 °С, подняли температуру до 25 °С и выдерживали еще час. Полученный осадок сушили на воздухе до постоянного веса. Спектральные характеристики идентичны с соединением **12** полученным в 2 стадии.

Табл. 2. Спектральные характеристики полученных соединений

Соединение	ИК-спектр, см ⁻¹	ЯМР-спектр, м.д.
10	3500, 3280, 3028, 2943, 1754, 1727, 1649, 1592, 1453, 1427, 1377, 1352, 1296, 1226, 1125, 1094, 948	¹ H: 3.60 (t, 2H, NH ₂), 4.16, 4.20, 4.29, 4.33 (AB, 4H, 2CH ₂), 7.20-7.30 (m, 10CH), 7.86 (s, 3H, 3NH). ¹³ C: 43.22, 46.44, 80.09 (C), 127.31-128.55, 137.00, 139.66, 156.13 (C=N), 168.73, 169.70.
смесь	3515, 3232, 3058, 3045, 2956, 1754, 1727, 1652, 1601, 1544, 1492, 1456, 1389, 1352, 1277, 1249, 1125, 1068, 1048, 919	¹ H: 3.61 (t, 2H, NH ₂), 4.18 (AB, 4H, 2CH ₂), 4.03 (s, 4H, 2CH ₂), 5.44 (s, 1H, CH), 7.20-7.30 (m, 10CH), 7.38-7.50 (m, 10CH), 7.91 (s, 3H, 3NH), 8.39 (s, 4H, 4NH). ¹³ C: 42.86, 43.23, 46.44, 64.43 (CH), 84.78 (C), 127.20-127.85, 128.39-129.23, 140.02, 140.69, 158.32 (C=N), 159.24 (C=N), 169.43, 169.62.
12	3498, 3246, 3190, 3058, 2888, 1720, 1661, 1631, 1609, 1582, 1534, 1454, 1422, 1389, 1343, 1288, 1215, 1197, 1161, 1083, 1052, 968	¹ H: 4.45 (t, 2H, 2CH ₂), 5.68-5.75 (d, 1H, NH), 5.78 (s, 2H, NH ₂), 6.82-6.84 (d, 1H, NH), 7.27-7.33 (m, 5CH), 7.62 (s, 1H, NH), 8.64 (t, 1H, NH). ¹³ C: 45.87, 62.85 (CH), 127.45-128.74, 138.79, 158.28 (C=N), 169.25.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование взаимодействия мочевой кислоты с бензиламином в присутствии окислителя персульфата натрия в водной среде. Показано, что при мольном соотношении 1:2 и 1:3 образуется 4-бензилимино-5-бензиламиноаллантин, в то время как при повышении мольного отношения до 4

получается смесь 4-бензилимино-5-бензиламиноаллантина и 1-бензиламино-4-бензилиминоаллантина, последний образуется только в смеси в исследуемых нами условиях.

Показано, что 4-бензилиминоаллантин образуется двумя путями:

- одностадийный, взаимодействием мочевой кислоты с бензиламином и аммиаком;

- двухстадийный, на первой стадии происходит взаимодействие мочевой кислоты с бензиламином с образованием 4-бензилимино-5-бензиламиноаллантина; на второй стадии проводят окисление 4-бензилимино-5-бензиламиноаллантина персульфата натрия в присутствии аммиака.

Работа перспективна и имеет продолжение.

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

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Zhang J. [Zhang J, Liu Y, Bi F, Zhou J, Wang B], "Synthesis, structure characterizations, and theoretical studies of novel tricyclic multiple(urea) molecules", Journal of Molecular Structure, vol. 1141, pp. 268-275, 2017.
- US 8609861 B1, "Hexaaza[3.3.3]propellane compounds as key intermediates for new molecular explosives and a method for preparing the same", 2013.
- Lee B. [Lee B, Shin M, Seo Y, Kim MH, Lee H-R, Kim JS, Chung K-H, Yoo D, Kim YG], "Synthesis of 2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellanes as a new molecular skeleton for explosives", Tetrahedron, vol.74, pp. 130-134, 2018.
- Чикина, М.В. [М.В. Чикина, С.Г.Ильясов, А.А. Сеницына], "Исследование влияния окислителя на процесс получения 1,5-диамино-3,7-диоксо-2,4,6,8-тетраазабицикло [3.3.0]октана", Ползуновский вестник, №3, С.103-108, 2018.

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), chikina_maya@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@ipcet.ru, ул.Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия, Тел. 8 (3854) 30-59-37.

Сеницына 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

REACTION BETWEEN URIC ACID AND BENZYLAMINE

M.V. Chikina, S.G. Ilyasov, A.A. Sinuitsyna

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk 659322, Siberia

Abstract – Here we report the results of the study on the reaction of uric acid with benzylamine over sodium persulphate as the oxidizer. The reaction is shown to furnish 4-benzylamino-5-benzylamino-allantoinine at a starting reagent molar ratio of 1:2, whereas the 1:3 and 1:4 molar ratios afforded a mixture of 4-benzylamino-5-benzylamino-allantoinine and 1-benzylamino-4-benzylaminoallantoinine. The subsequent oxidation of 4-benzylamino-5-benzylamino-allantoinine with sodium persulphate over ammonia yielded 4-benzylamino-allantoinine; thus, the synthesis of this compound is through the two stages. In case benzylamine and ammonia are injected immediately into the reaction with uric acid over the oxidizer, 4-benzylamino-allantoinine is formed as well.

The results of this research are pretty interesting, and this research is to be continued.

Index words: uric acid, 4-benzylamino-5-benzylamino-allantoinine, sodium persulphate, benzylamine.

REFERENCES

1. Zhang J. [Zhang J, Liu Y, Bi F, Zhou J, Wang B], “Synthesis, structure characterizations, and theoretical studies of novel tricyclic multiple(urea) molecules”, *Journal of Molecular Structure*, vol. 1141, pp. 268-275, 2017.
2. US 8609861 B1, “Hexaaza[3.3.3]propellane compounds as key intermediates for new molecular explosives and a method for preparing the same”, 2013.
3. Lee B. [Lee B, Shin M, Seo Y, Kim MH, Lee H-R, Kim JS, Chung K-H, Yoo D, Kim YG], “Synthesis of 2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellanes as a new molecular skeleton for explosives”, *Tetrahedron*, vol.74, pp. 130-134, 2018.
4. Chikina, M.V. [M.V. Chikina, S.G. Ilyasov, A.A. Sinuitsyna], “A study of the effect of oxidizer on the synthetic process of 1,5-diamino-3,7-dioxo-2,4,6,8-tetra-aza-bi-cyclo [3.3.0]octane”, *Polzunovskiy Vestnik*, No.3, pp.103-108, 2018.

Chikina Maya Viktorovna, Cand. Sci. (Chem.), Junior Research Scientist, 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), chikina_maya@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.

Sinuitsyna Anastasia Aleksandrovna, Junior Research Scientist, 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), nastya.sinuitsyna.1994@mail.ru, ul. Socialisticheskaya 1, Biysk, 659322, Russia, Tel.: 8 (3854) 30-19-80.