

ХИМИЯ НИТРОСЕМИКАРБАЗИДА. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 4-НИТРОСЕМИКАРБАЗИДА С АМИНАМИ

С.Г. Ильясов, В.С. Глухачева

Исследована реакция амидирования 4-нитросемикарбазида. Разработан новый способ получения таких соединений, как семикарбазид, 4-метилсемикарбазид, трет-бутилсемикарбазид и карбогидразид.

Ранее было показано, что при обработке N,N'-динитромочевины гидразингидратом с мольным соотношением 1:1...2 был получен 4-нитросемикарбазид (I) – бесцветное кристаллическое вещество, водный раствор которого обладает кислотными свойствами и, следовательно, способен взаимодействовать с основаниями [1].

Как известно, нитромочевина в реакциях с аминами почти всегда образует амиды с очень хорошими выходами. В этом случае на новый амидный остаток обменивается исключительно нитроамидная группа, поэтому такой метод особенно пригоден для синтеза монозамещенных мочевины и иногда дает лучшие результаты, чем обычный метод их получения через изоцианаты или мочевины.

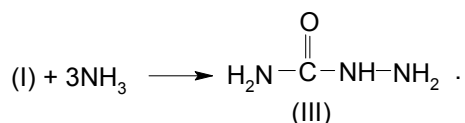
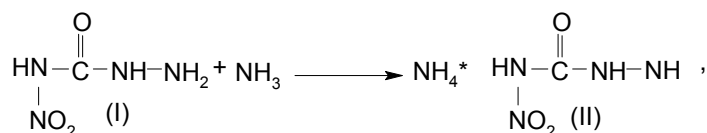
В результате из соответствующих аминов возможно получение метилмочевины, этилмочевины, n-бутилмочевины, этилендимочевины и т.д. [2].

Следует отметить, что сведения о реакции амидирования нитросемикарбазида в литературе отсутствуют.

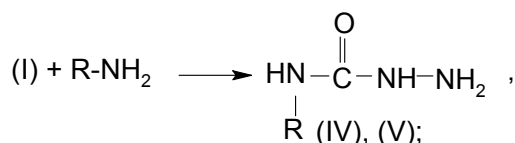
Целью нашей работы было исследование реакционной активности 4-нитросемикарбазида (I) в реакциях нуклеофильного замещения с аминами. Предполагается, что соединение (I) в реакциях с различными аминами поведет себя аналогично нитромочевине.

Для подтверждения этого предположения были проведены реакции нитросемикарбазида с рядом аминов в водной среде при нагревании.

Так, в случае обработки 4-нитросемикарбазида раствором аммиака в мольном соотношении 1:1 была получена аммониевая соль 4-нитросемикарбазида (II), а при избытке аммиака продуктом реакции является семикарбазид (III).

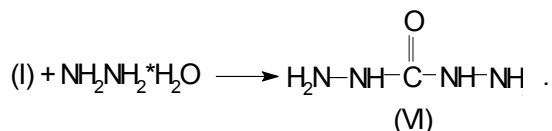


Предполагается, что с другими аминами реакция пройдет по такому же механизму. Положительные результаты были достигнуты при использовании метиламина(IV) и трет-бутиламина(V).



где R = -CH₃(IV); -C(CH₃)₃ (V).

В качестве нуклеофильного агента может применяться гидразингидрат, в ходе данной реакции количественно образуется карбогидразид.



Контроль за ходом реакций осуществляли методом УФ-спектроскопии. В ультрафиолете обнаруживается быстрое исчезновение максимума поглощения характерного для

ХИМИЯ НИТРОСЕМИКАРБАЗИДА. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 4-НИТРОСЕМИКАРБАЗИДА С АМИНАМИ

нитросемикарбазида с длины волны 258 нм, что свидетельствует о его разложение.

Хотя описанная реакция пока мало изучена, но даже на данном этапе она может представлять интерес как метод синтеза различных алкилпроизводных семикарбазида.

Полученные соединения представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и других органических растворителях.

Состав и строение продуктов подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементного анализа (таблицы 1 и 2). В ИК-спектрах полученных семикарбазидов отсутствуют полосы поглощения, характерные для группы N-NO₂ (1550, 1410 и 1330, 1260 см⁻¹), что подтверждает протекание реакции по типу нуклеофильного замещения.

Инфракрасные спектры полученных соединений (см⁻¹)

Таблица 1

№	II	III	IV	V	VI
ν (NH ₄ ⁺)	3310...3010	-	-	-	-
ν (NH ₂ ,NH)	*	3380, 3300, 3100	3310, 3190	3300, 3320	3350, 3300, 3190
δ (NH ₂)	1620	1600	1620	1680	1630
δ (NH)	1550	1500	1520	1540	1530
ν (C=O)	1660	1680	1660	1660	1650
ν (N-NO ₂)	1410, 1330, 1260	-	-	-	-
ν (C-N)	1050	1110	1115	1400	1125
ν (CH ₃)	-	-	3080, 3000, 2930	2970, 2880, 1405, 1370, 1315, 1230	-

Примечание. * Валентные колебания группы NH₄⁺ проявляются в виде широкой интенсивной полосы, перекрывающей валентные колебания NH₂ и NH групп

Температуры плавления и данные элементного анализа семикарбазидов

Таблица 2

№	t плавления, °С	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
		С	Н	N		С	Н	N
II	151	8,74	5,55	50,01	CH ₇ N ₅ O ₃	8,76	5,11	51,09
III	96	16,42	6,62	55,90	CH ₅ N ₃ O	16,00	6,67	56,00
IV	112	26,30	7,54	47,08	C ₂ H ₇ N ₃ O	26,97	7,86	47,19
VI	152	13,52	6,56	61,74	CH ₆ N ₄ O	13,33	6,67	62,22

Экспериментальная часть

ИК-спектры веществ записаны на приборе Specord M - 80 с KBr, УФ- спектры – на спектрометрах Specord - Vis и Specord M – 40 в воде.

Исходное соединение (I) получено по методике, описанной в работе [1].

Аммониевая соль нитросемикарбазида (II). К раствору из 5 г (0,03 моль) динитромо-чевины в 16 мл воды добавляли 4,2 мл 14,3 % водного раствора аммиака, pH 3,0. При перемешивании прибавляли 1,5 г (0,03 моль)

гидразингидрата, pH 9,0. Перемешивали при температуре 30... 35 °С в течение 0,5 ч. Реакционную массу охлаждали до 0 °С. Осадок отфильтровывали и сушили при комнатной температуре.

Выход 2,3 г (57,5 %), т.пл. 151 °С, d 1.732. г/см³, УФ-спектр (H₂O λ_{макс}) 258 нм, ε 8100 л/(моль·см).

Семикарбазид (III). К смеси 21,6 мл (3 моль) 25 % водного аммиака и 5 мл воды присыпали 1,2 г (1 моль) соединения (I). После перемешивания в течение 2 ч. при тем-

пературе 75...85°C из реакционной массы удаляли растворитель и полученный осадок перекристаллизовали из воды.

Выход 0,75 г (100 %), т.пл. 96°C, т.пл. 96...98°C [3].

Метилсемикарбазид (IV). К 15 мл 44 % метиламина и 5 мл воды при перемешивании присыпали 1,2 г (1 моль) соединения (I). Выдерживали при температуре кипения в течение 1,5 ч. Отгоняли растворитель в вакууме. Продукт перекристаллизовывали и сушили при комнатной температуре.

Выход 0,8 г (90,9 %), т.пл. 112°C, т.пл. 112...118°C [3].

Трет-бутилсемикарбазид (V). К раствору 3 мл ($\rho=0,730 \text{ г/см}^3$) трет-бутиламина в 10 мл воды при перемешивании присыпали 1,2 г (1 моль) соединения (I). Выдерживали при температуре кипения в течение 2,5 ч. Растворитель отгоняли на роторном испарителе,

а полученный продукт переосаждали из воды спиртом.

Выход 1,04 г (79 %), т.пл. 276°C.

Карбогидразид (VI). К раствору 7,7 г (0,064 моль) соединения (I) в 15 мл воды при перемешивании добавляли 9,3 мл (192 моль) гидразингидрата. Перемешивали при температуре 70...80°C в течение 1,5 ч. Отгоняли растворитель в вакууме. Осадок перекристаллизовали из этанола.

Выход 5,2 г (66 %), т.пл. 152°C, т.пл. 152°C [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Сатаев Р.Р. // ЖорХ. 2002. Т. 38. Вып. 12. – С. 193 - 1799.
2. Davis T.L., Blanchard K.C. // J. Am. Chem. Soc. 1929. № 6. P. 1769 – 1779.
3. Beilst EIV. Bd. 3. S. 121, 165.

Работа проведена при поддержке российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-03-08-045)