

N-НИТРОЗИРОВАНИЕ ГЛИКОЛЬУРИЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 1-ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА

© 2021 г. С. Ю. Паньшина^{a, b, *}, А. А. Бакибаев^a, А. А. Бородаенко^a, В. С. Мальков^a

^a ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,
Россия, 634050 Томск, просп. Ленина, 36
*e-mail: janim_svetatusik@mail.ru

^b НАО «Карагандинский университет им. Академика Е.А. Букетова»,
Казахстан, 100028 Караганда, ул. Университетская, 28

Поступила в редакцию 22.06.2021 г.

После доработки 10.07.2021 г.

Принята к публикации 14.07.2021 г.

Впервые получен ряд *N*-нитрозопроизводных гликольурилов с использованием нитрита натрия и 1-оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) в качестве «зеленого» катализатора. Процедура *N*-нитрозирования достаточно проста в исполнении, проходит в водной гетерофазной среде без использования агрессивных кислот.

Ключевые слова: гликольурил, *N*-нитрозогликольурил, 1-оксиэтилидендифосфоновая кислота, катализатор, *N*-нитрозирование, гидантоин

DOI: 10.31857/S0514749221110069

ВВЕДЕНИЕ

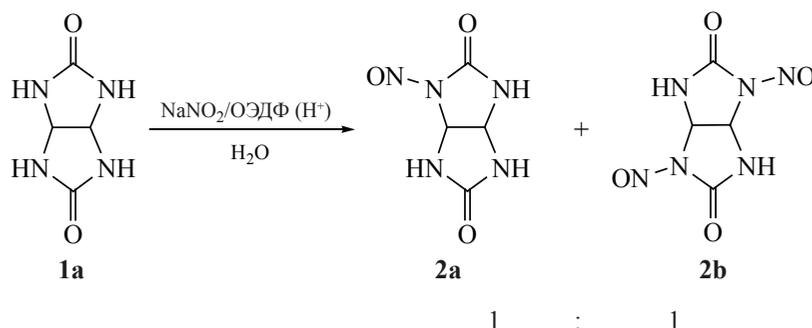
Реакции *N*-нитрозирования представляют особый интерес в органическом синтезе и биохимии [1]. Так *N*-нитрозосоединения используются в качестве лекарственных средств – «транснаитрозирующих агентов» [2], кроме того, *N*-нитрозосоединения используются в качестве промежуточных продуктов для синтеза различных органических соединений, содержащих N–N-фрагмент [2–5].

Ряд известных *N*-нитрозопроизводных гликольурила ограничивается лишь моно- (**2a**) и динитрозированными (**2b**) соединениями – обладающими вспенивающими свойствами и используемыми в производстве термопластичных полимеров [6]. Основным способом получения *N*-нитрозопроизводных соединений **2a**, **b** заключается во взаимодействии субстрата **1a** с нитритом

натрия в водном растворе с концентрированной минеральной кислотой при пониженной температуре [6, 7]. Известно [6], что при использовании азотной кислоты достигаются большие выходы **2a**, а другие кислоты, такие как серная, соляная или ледяная уксусная, резко понижают выход целевого продукта **2a**. Вышеперечисленные условия *N*-нитрозирования характеризуются высокой коррозионной активностью [2, 8].

1-Оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) известна своими антикоррозийными свойствами и используется в качестве ингибитора солеотложений в водооборотных системах охлаждения промышленных предприятий и тепловых электростанций [9]. Нами ранее показано, что ОЭДФ продемонстрировала себя эффективным катализатором в реакциях конденсации [10, 11] и *N*-ацетилирования гликольурила **1a** [12]. В связи с вышесказанным целью данной работы было изуче-

Схема 1



ние потенциала применения ОЭДФ в качестве катализатора в синтезе ряда *N*-нитрозопроизводных гликольурилов (схема 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

N-Нитрозирование гликольурила **1a** проводили аналогично методу [7], но вместо минеральной кислоты использовали ОЭДФ в двукратном избытке относительно субстрата **1a** (схема 1). По результатам данных ЯМР выделенных веществ обнаружено, что в этих условиях образуется смесь продуктов *N*-нитрозирования **2a**, **b**: *N*-мононитрозогликольурил **2a** и *N*-динитрозогликольурил **2b** в соотношении 1:1 в соответствии с их интегральной интенсивностью. Известно [13], что соотношение активных частиц в реакциях нитрозирования зависит от кислотности среды и природы применяемой минеральной кислоты. При проведении реакции в более мягкой кислоте (как в нашем случае – ОЭДФ), вероятно, основной диазотирующей частицей является нитрозацидий-катион H_2NO_2^+ . Предполагаемый механизм реакции *N*-нитрозирования гликольурила **1a** представлен на схеме 2.

При классическом *N*-нитрозировании избыток минеральной кислоты необходим для растворения гликольурила **1a**, так как низкая растворимость последнего затрудняет эффективное проведение реакции. Одним из преимуществ использованного нами катализатора ОЭДФ является способность повышать растворимость гликольурила **1a** [12] за счет эффективной деструкции кристаллической упаковки, делая тем самым субстрат **1a** легкодоступным для реакции по атомам азота. Однако избыток ОЭДФ вызывает побочный процесс образования гидантоина **3** (схема 3) [10–12], что послужило основанием использования всего 2 экв ОЭДФ.

Реакцию *N*-нитрозирования гликольурила **1a** проводили при температуре от 0 до 5°C и при добавлении нитрита натрия в присутствии ОЭДФ разогревания смеси не наблюдали, а наоборот, после растворения NaNO_2 в воде температура реакционной массы понижалась в среднем на 2°C.

Основным преимуществом предложенного метода является синтез целевого продукта в более мягкой и контролируемой реакционной среде, так

Схема 2

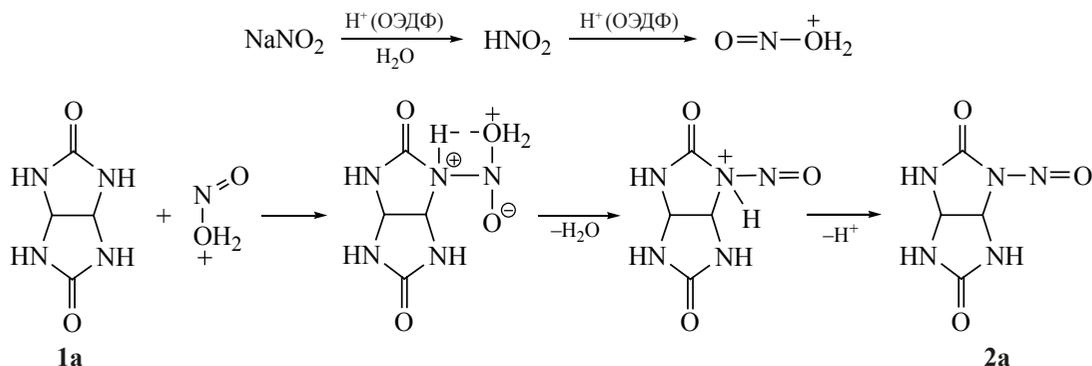
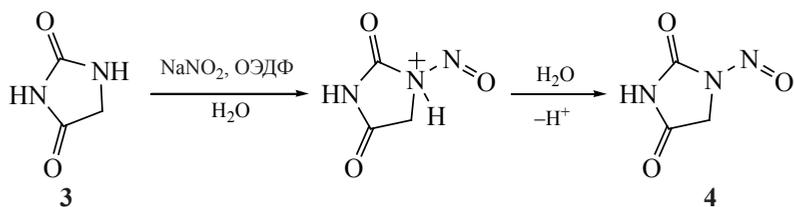


Схема 3



как не используются агрессивные кислоты и органические растворители, несмотря на сопоставимое время проведения реакции и сравнительно низкий выход дизамещенного *N*-нитрозогликольурида **2b** (на 14% меньше, чем в традиционных условиях (64%) [7]).

При анализе реакционного фильтрата (схема 1) методами ЯМР (дополнительные материалы) было найдено, что в реакционной массе, кроме ОЭДФ, присутствует гидантоин **3** [10–12] и *N*-нитрозогидантоин **4** (схема 3).

Примеров *N*-нитрозирования гидантоинов практически нет, несмотря на то, что нитрозогидантоины являются циклическими аналогами *N*-нитрозомочевин и представляют значительный интерес благодаря своей биологической активности [8].

Для расширения круга *N*-нитрозированных производных гликольурида **1a** нами осуществлено *N*-нитрозирование ряда гликольуридов **1b–f** в при-

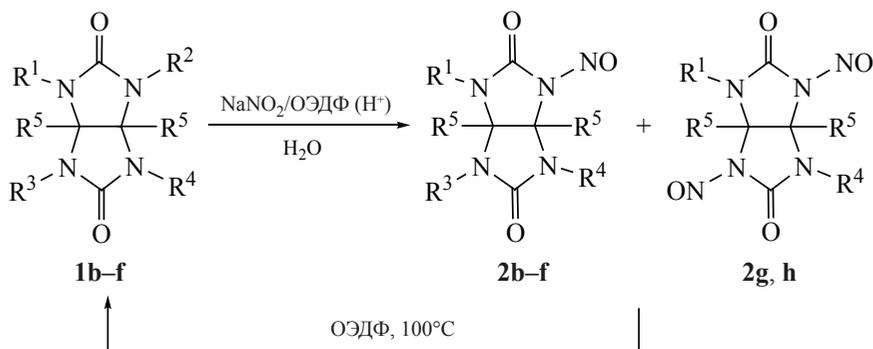
сутствие ОЭДФ в качестве кислотного катализатора (схема 4).

При *N*-нитрозировании 2,6-диметилгликольурида **1d** были выделены моно- (**2e**) (60%) и динитрозо- (**2h**) (31%) продукты светло-желтого цвета. При действии нитрита натрия в присутствии ОЭДФ на 2,8-диметилгликольурил **1f** динитрозопроизводный продукт не был получен, а выход моонитрозированного 2,8-диметилгликольурида **2f** составил 69%.

В ходе проведенных экспериментов установлено, что *N*-моонитрозированные диметилгликольуриды **2e, f** растворимы в реакционной воде, что позволило проанализировать данные соединения методом масс-спектрометрии (дополнительные материалы), а *N*-динитрозопроизводный диметилгликольурил **2h** выпадает в осадок сразу после окончания реакции.

Найдено, что величины *m/z* фрагментарных ионов веществ **2e** и **2f** абсолютно совпадают, а отсут-

Схема 4



1b, R¹ = R² = R³ = R⁴ = H, R⁵ = CH₃

1c, R¹ = R² = R³ = R⁴ = H, R⁵ = Ph

1d, R¹ = R⁴ = H, R² = R³ = CH₃, R⁵ = H

1f, R¹ = R³ = H, R² = R⁴ = CH₃, R⁵ = H

2c, R¹ = R³ = R⁴ = H, R⁵ = CH₃

2d, R¹ = R³ = R⁴ = H, R⁵ = Ph

2e, R¹ = R⁴ = CH₃, R³ = H, R⁵ = H

2f, R¹ = R³ = CH₃, R⁴ = H, R⁵ = H

2g, R¹ = R⁴ = H, R⁵ = CH₃

2h, R¹ = R⁴ = CH₃, R³ = H, R⁵ = H

стве различий для соединений **2e** и **2f**, вероятно, обусловлено сходством путей фрагментации исходных диметилгликольурилов **1d, f** [14].

Примечательно, что у продуктов **2e, f, h** температуры разложения достаточно близки и находятся в температурном интервале 191–193°C. Так, при достижении температуры 191°C вещества **2e, f, h** начинают разлагаться с выделением газообразных соединений, что, очевидно, обусловлено гетеролитическим разрывом N–N связи в соединениях **2e, f, h**.

1,5-Диметилгликольурил **1b** из-за развитой сети водородных связей [15] плохо растворим в водной среде и для перевода вещества **1b** в раствор необходимо его нагревать до температуры кипения вместе с ОЭДФ в течение 30 мин. После растворения вещества **1b** данный раствор резко охлаждают до 0°C и далее прибавляют нитрит натрия. В результате реакции образуются мононитрозированный **2c** (63%) и динитрозированный **2g** (36%) 1,5-диметилгликольурилы.

1,5-Дифенилгликольурил **1c** не вступает в реакцию N-нитрозирования в водной среде, что прежде всего обусловлено его низкой растворимостью, так как вещество **1c** находится на поверхности жидкости из-за его повышенной липофильности. Для увеличения смачиваемости соединения **1c** в реакционную смесь добавлена одна часть этанола. Этот прием позволил преодолеть данное препятствие и получить N-монозамещенный продукт **2d** (порошок зеленоватого оттенка) с выходом 10%. Следует отметить, что при использовании минеральной кислоты (HCl) N-нитрозированный 1,5-дифенилгликольурил **2d** не был нами получен.

В большинстве случаев N-нитрозопроизводные соединения неустойчивы [16] и при повышенных температурах (100°C) скорость их разложения возрастает (особенно в присутствии кислоты). Нами установлено, что при нагревании нитрозогликольурилов **2a–h** с 1 экв ОЭДФ вещества гидролизуются до исходных гликольурилов **1a–f** с разрывом N–N связи.

Отсутствие гидантоинов в реакционной массе гликольурилов **1b–f**, очевидно, связано с тем, что N- и C-замещение в веществах **1b–f** делает их менее склонными к деструкции [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений **2a–h** сняты на ИК спектрометре Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific. Исследования образцов проводили методом нарушенного полного внутреннего отражения в области спектра от 400 до 4000 см⁻¹. Спектры ЯМР записывали на спектрометре «Bruker AVANCE III HD» (Bruker Corporation, Германия) с рабочей частотой 400 и 100 МГц для ядер ¹H и ¹³C соответственно. Для веществ **2a–h** использовали растворитель ДМСО-*d*₆, а для соединений **3, 4** (дополнительные материалы) – из реакционной массы растворитель Н₂O–D₂O. Внутренний стандарт – тетраметилсилан (ТМС). Идентификацию веществ **2e, f** проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии на газовом хромато-масс-спектрометре GCMS QP2020 (Shimadzu). Испытуемый раствор: ввод 1,5 мг образца в 1.5 мл смеси вода–ацетонитрил (2:1). Условия анализа: колонка капиллярная 5% фенил-, 95% диметилполисилоксан (HP-5MS), 30.0 м×0.25 мм, толщина пленки стационарной фазы 0.25 мкм. Температурный режим: 150.0°C – 1 мин; нагрев 10.0°C/мин до 290°C. Температура испарителя 290.0°C. Газ-носитель гелий, скорость потока 1.44 мл/мин, деление потока 1:5. Масс-спектрометрический детектор, электронная ионизация при атмосферном давлении (APCI). Режим регистрации положительных ионов. Состав подвижной фазы вода–ацетонитрил (1:1). Температура источника ионизации 200°C. Температура детектора 300°C. Напряжение на детекторе 0.2 кВ. Сканирующий режим в диапазоне *m/z* 68–328 а.е.м. Время детектирования 1.6–2 мин. Элементный анализ для веществ **2d, h** выполнен на элементном анализаторе CHNS-O Euro EA3000 (EuroVector, S.p.A.). Температуру плавления определяли в открытых капиллярах на приборе Buchi M560 (Büchi, Швейцария) для визуального определения точек плавления и кипения.

2-Нитрозо-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион (2a) и 2,6-нитрозо-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион (2b). В трехгорлую колбу, снабженную газоотводной трубкой, термометром и магнитной мешалкой, помещали 5.8 г (0.028 моль) ОЭДФ и 50 мл воды. После полного растворения добавляли 2.0 г (0.014 моль) гликольурила **1a**, смесь охлаждали до –5°C, затем

частями вносили 5.0 г (0.07 моль) нитрита натрия. Реакционную смесь перемешивали в течение 90 мин, далее нагревали до комнатной температуры и реакционную массу выдерживали при перемешивании 50 мин. Осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из ДМФА. Полученный порошок светло-желтого цвета представлял смесь *N*-мононитрозогликольурила **2a** и *N*-динитрозогликольурила **2b** в соотношении 1:1.

***N*-Мононитрозогликольурил (2a).** Выход 0.5 г (43%), т.разл. 198–200°C (ДМФА). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3245 ш (NH), 2994 с (CH), 1703 с (C=O), 1676 с (C=O), 1337–1452 ш (N=O), 1084–1144 ш (N–N). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 5.34 д (1H, CHCH, *J* 8.0 Гц), 5.64 д (1H, CHCH, *J* 6.2 Гц), 7.76 с (1H, NH), 7.96 с (1H, NH), 9.40 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 62.1 (CHCH), 63.5 (CHCH), 152.3 (C=O), 160.6 (C=O). Найдено, %: C 28.01; H 2.90; N 40.73; O 28.31. C₄H₅N₅O₃. Вычислено, %: C 28.08; H 2.95; N 40.93; O 28.05. *M* 171.12.

***N*-Динитрозогликольурил (2b).** Выход 0.7 г (50%), т.разл. 198–200°C (ДМФА). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3351 ш (NH), 2927 с (CH), 1745 с (C=O), 1337–1494 ш (N=O), 1084–1144 ш (N–N). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 5.63 с (2H, CHCH), 9.95 с (4H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 60.2 (CHCH), 152.0 (C=O). Найдено, %: C 24.01; H 2.00; N 42.03; O 31.96. C₄H₄N₆O₄. Вычислено, %: C 24.01; H 2.01; N 42.00; O 31.98. *M* 200.11.

2,6-Диметил-4-нитрозо-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион (2e) и 2,6-диметил-4,8-динитрозо-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион (2h). В трехгорлую колбу, снабженную газоотводной трубкой, термометром и магнитной мешалкой, помещали 5.8 г (0.028 моль) ОЭДФ и 50 мл воды. После полного растворения добавляли 2.4 г (0.014 моль) 2,6-диметилгликольурила **1d**, смесь охлаждали до –5°C, затем частями вносили 5.0 г (0.07 моль) нитрита натрия. Реакционную смесь перемешивали в течение 90 мин, далее нагревали до комнатной температуры и перемешивали 50 мин. Выпавшие кристаллы *N*-динитрозодиметилгликольурила **2h** отфильтровывали, промывали холодной водой и сушили. Оставшуюся реакционную массу оставляли на

1 сут в холодильнике, выпавшие кристаллы отфильтровывали и промывали холодной водой, получали *N*-мононитрозодиметилгликольурил **2e**.

***N*-Динитрозодиметилгликольурил (2h).** Выход 0.33 г (31%), кристаллы светло-желтого цвета, т.разл. 191–193°C (H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2992 с (CH), 2925 с (CH₃), 1713 с (C=O), 1450 ш (N=O), 1037–1111 ш (N–N). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.89 с (6H, CH₃), 5.65 с (2H, CHCH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 30.9 (CH₃), 65.4 (CHCH), 152.1 (C=O). Найдено, %: C 31.31; H 3.59; N 36.93; O 28.17. C₆H₈N₆O₄. Вычислено, %: C 31.58; H 3.53; N 36.83; O 28.05. *M* 228.17.

***N*-Мононитрозодиметилгликольурил (2e).** Выход 1.1 г (60%), порошок светло-желтого цвета, т.разл. 191–193°C (H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3354 ш (NH), 2992 с (CH), 2925 с (CH₃), 1713 с (C=O), 1675 с (C=O), 1344–1428 ш (N=O), 1037–1111 ш (N–N). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 2.67 с (3H, CH₃), 2.90 с (3H, CH₃), 5.20 д.д (1H, CHCH, *J* 7.9, 2.2 Гц), 5.75 д (1H, CHCH, *J* 7.8 Гц), 8.10 д (1H, NH, *J* 2.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 28.2 (CH₃), 30.7 (CH₃), 63.8 (CHCH), 66.6 (CHCH), 151.5 (C=O), 159.3 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 200.1 (3.6) [*M* + H]⁺. Найдено, %: C 36.01; H 4.59; N 35.23; O 24.17. C₆H₉N₅O₃. Вычислено, %: C 36.18; H 4.55; N 35.16; O 24.10. *M* 199.17.

2,8-Диметил-4-нитрозо-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион (2f). В трехгорлую колбу, снабженную газоотводной трубкой, термометром и магнитной мешалкой, помещали 5.8 г (0.028 моль) ОЭДФ и 50 мл воды. После полного растворения добавляли 2.4 г (0.014 моль) 2,8-диметилгликольурила **1f**, смесь охлаждали до –5°C, затем частями вносили 5.0 г (0.07 моль) нитрита натрия. Реакционную смесь перемешивали в течение 90 мин, далее нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 50 мин. Реакционную массу оставляли на 1 сутки в холодном месте, выпавшие кристаллы отфильтровывали и промывали холодной водой. Выход 0.8 г (69%), порошок светло-желтого цвета, т.разл. 195°C (H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3243 ш (NH), 2992 с (CH), 2925 с (CH₃), 1713 с (C=O), 1675 с (C=O), 1329–1450 ш (N=O), 1037–1111 ш (N–N). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 3.12 с (6H, CH₃), 5.25 д (1H, CHCH, *J* 4.4 Гц), 6.05 д (1H, CHCH, *J*

7.5 Гц), 8.16 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 30.9 (CH₃), 57.3 (CHCH), 71.1 (CHCH), 152.3 (C=O), 159.4 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 200.1 (3.6) [$M + \text{H}$]⁺. Найдено, %: С 36.44; Н 4.37; N 35.04; O 24.15. C₆H₉N₅O₃. Вычислено, %: С 36.18; Н 4.55; N 35.16; O 24.10. M 199.17.

1,5-Диметил-2-нитрозо-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион (2с) и 1,5-диметил-2,6-динитрозо-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион (2g). В трехгорлую колбу, снабженную газоотводной трубкой, термометром и магнитной мешалкой, помещали 5.8 г (0.028 моль) ОЭДФ и 50 мл воды. После полного растворения добавляли 2.4 г (0.014 моль) 1,5-диметилгликольурилы **1d**, смесь нагревали до полного растворения, затем охлаждали до -5°C и частями вносили 5.0 г (0.07 моль) нитрита натрия. Реакционную смесь перемешивали в течение 90 мин, далее нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 50 мин. Осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из ДМФА, получали смесь *N*-моонитрозо- (**2с**) и *N*-динитрозодиметилгликольурилы **2g** в соотношении 7:3 соответственно.

***N*-Моонитрозодиметилгликольурил (2с).** Выход 1.23 г (63%), порошок светло-желтого цвета, т.разл. 250°C (ДМФА). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3226 ш (NH), 2933 с (CH₃), 1701 с (C=O), 1661 с (C=O), 1314–1425 ш (N=O), 1079–1142 ш (N–N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.42 с (3H, CH₃), 1.53 с (3H, CH₃), 7.80 с (1H, NH), 8.14 с (1H, NH), 9.47 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 17.1 (CH₃), 17.9 (CH₃), 74.0 (CHCH), 78.1 (CHCH), 151.5 (C=O), 158.8 (C=O). Найдено, %: С 36.41; Н 4.30; N 34.90; O 24.39. C₆H₉N₅O₃. Вычислено, %: С 36.18; Н 4.55; N 35.16; O 24.10. M 199.17.

***N*-Динитрозодиметилгликольурил (2g).** Выход 0.35 г (36%), порошок светло-желтого цвета, т.разл. 250°C (ДМФА). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3225 ш (NH), 2933 с (CH₃), 1701 с (C=O), 1314–1451 ш (N=O), 1079–1143 ш (N–N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.61 с (6H, CH₃), 10.20 с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 21.8 (CH₃), 75.4 (CHCH), 150.5 (C=O). Найдено, %: С 31.61; Н 4.10; N 36.40; O 27.89. C₆H₈N₆O₄. Вычислено, %: С 31.58; Н 3.53; N 36.83; O 28.05. M 228.17.

1,5-Дифенил-2-нитрозо-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион (2d). В трехгорлую колбу, снабженную газоотводной трубкой, термометром и магнитной мешалкой, помещали 5.8 г (0.028 моль) ОЭДФ, 6 мл этанола и 50 мл воды. После полного растворения добавляли 4.1 г (0.014 моль) 1,5-дифенилгликольурилы **1b**. Смесь нагревали до образования стойкой суспензии, затем охлаждали до -5°C и частями вносили 5.0 г (0.07 моль) нитрита натрия. Реакционную смесь перемешивали в течение 90 мин, далее нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 50 мин. Осадок отфильтровывали, промывали водой и ацетоном. Выход 0.45 г (10%), порошок светло-зеленого цвета, т.разл. $287\text{--}290^\circ\text{C}$ (H₂O). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3232 ш (NH), 3064 с (CH), 2923 с (CH), 1818–2000 об (Ph), 1710 с (C=O), 1670 с (C=O), 1226–1446 ш (N=O), 1209 ш (N–N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 7.08–7.11 м (10H, Ph), 8.57 с (1H, NH), 8.74 с (1H, NH), 10.15 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 80.1 (C–Ph), 83.5 (C–Ph), 127.0, 127.6, 127.9, 128.2, 128.5, 135.9, 136.3 (Ph), 157.3 (C=O), 159.8 (C=O). Найдено, %: С 59.61; Н 4.10; N 21.40; O 14.89. C₁₆H₁₃N₅O₃. Вычислено, %: С 59.44; Н 4.05; N 21.66; O 14.85. M 323.31.

ВЫВОДЫ

Впервые с использованием ОЭДФ был получен ряд *N*-нитрозопроизводных гликольурилов **2a–h** – монозамещенных **2a–f** и дизамещенных **2b, g, h** продуктов – с использованием коммерчески легкодоступной кислоты (ОЭДФ) в качестве катализатора. Установлено, что при соотношении субстрата к ОЭДФ 1:2 получают преимущественно *N*-моонитрозозамещенные гликольурилы **2a–f**. *N*-Нитрозогликольурилы **2a–h** были выделены с выходами 10–70%, а сравнительно низкий выход *N*-нитрозодифенилгликольурилы **2d** обусловлен низкой растворимостью исходного субстрата **1c** в воде. Процедура синтеза достаточно проста в исполнении, проходит в водной гетерофазной среде, что свойственно для процессов *N*-нитрозирования [4, 6], без использования агрессивных кислот.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Паньшина Светлана Юрьевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6824-2645>

Бакибаев Абдигали Абдиманатович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3335-3166>

Бородаенко Ангелина Андреевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7940-8778>

Мальков Виктор Сергеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4532-2882>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mao Zh., Jiang H., Li Z., Zhong C., Zhang W., Liu Z. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4533–4538. doi 10.1039/C7SC00416H
- Borikar S.P., Paul V. *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 654–660. doi 10.1080/00397910903009448
- Zolfigol M.A., Arash M.B., Choghamarani G., Keypour H., Salehzadeh S. *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 1161–1166. doi 10.1081/SCC-100103999
- Choghamarani A.Gh., Goudarziafshar H., Rezaee S. *Chin. Chem. Lett.* **2009**, *20*, 415–419. doi 10.1016/j.ccl.2008.12.044
- Nakajima, M., Warner J.C., Anselme J.P. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 2619–2622. doi 10.1016/S0040-4039(01)81245-4
- Horst P.W. Пат. US3121066A (1964), США. *С.А.* **1960**, *60*, 12021a.
- Бакибаев А.А., Мамаева Е.А., Яновский В.А., Быстрицкий Е.Л., Яговкин А.Ю. *Препаративные методы синтеза азотсодержащих соединений на основе мочевины*. Томск: Аграф-Пресс, **2007**, 135–136.
- Klimavichyus K.A.V., Lutsenko V.V., Paulauskaitė G.V., Mikul'skis P.P., Bal'chitis G.A., Ionushauskas S.L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1984**, *20*, 1160–1162. doi 10.1007/BF00503612
- Кабачник М.И., Медведь Т.Я., Дятлова Н.М., Рудомино М.В. *Усп. хим.* **1974**, *43*, 1554–1574. [Kabachnik M.I., Medved' T.Ya., Dyatlova N.M., Rudomino M.V. *Russ. Chem. Rev.* **1974**, *43*, 733–744.] doi 10.1070/RC1974v043n09ABEH001851
- Bakibaev A., Uhov A., Malkov V., Panshina S. *J. Heterocycl. Chem.* **2020**, 1–9. doi 10.1002/jhet.4132
- Паньшина С.Ю., Пономаренко О.В., Бакибаев А.А., Мальков В.С. *ЖОрХ.* **2020**, *56*, 1836–1844. [Panshina, S.Yu., Ponomarenko O.V., Bakibaev A.A., Malkov V.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 2067–2073.] doi 10.1134/S1070428020120039
- Бакибаев А.А., Паньшина С.Ю., Хоанг Н.Ф., Кургачев Д.А., Ухов А.Э., Мальков В.С., Жуманов К.Б. *ЖОрХ.* **2021**, *57*, 74–82. [Bakibaev A.A., Panshina S.Yu., Hoang N.F., Kurgachev D.A., Ukhov A.E., Malkov V.S., Zhumanov K.B. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 58–63.] doi 10.1134/S10704280201010085
- Turney T.A., Wright G.A. *Chem. Rev.* **1959**, *59*, 497–513. doi 10.1021/cr50027a004
- Kurgachev D.A., Kotelnikov O.A., Novikov D.V., Kusherbaeva V.R., Gorbin S.I., Tomilova E.V., Zhaksynbaeva A., Dementeva N.B., Malkov V.S., Bakibaev A.A. *Chromatographia.* **2018**, *81*, 1431–1437. doi 10.1007/s10337-018-3599-9
- Паньшина С.Ю., Пономаренко О.В., Бакибаев А.А., Мальков В.С. *ЖСХ.* **2020**, *61*, 1389–1432. [Panshina S.Yu., Bakibaev A.A., Ponomarenko O.V., Malkov V.S. *J. Struct. Chem.* **2020**, *61*, 1315–1355.] doi 10.1134/S0022476620090012
- Brienza M., Manasfi R., Sauvetre A., Chiron S. *Water Res.* **2020**, *185*, 116293. doi 10.1016/j.watres.2020.116293

***N*-Nitrosation of Glycolurils in the Presence of 1-Oxyethylidenedephosphonic Acid as a Catalyst**

S. Yu. Panshina^{a, b, *}, A. A. Bakibaev^a, A. A. Borodaenko^a, and V. S. Malkov^a

^a National Research Tomsk State University, prosp. Lenina, 36, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: janim_svetatusik@mail.ru

^b NAO Karaganda University named after Academician E.A. Buketova,
ul. Universitetskaya, 28, Karaganda, 100028 Kazakhstan

Received June 22, 2021; revised July 10, 2021; accepted July 14, 2021

In this work, for the first time, a number of *N*-nitrosoderivatives of glycolurils were obtained using sodium nitrite and 1-hydroxyethylidene diphosphonic acid (HEDP) as a “green” catalyst. The procedure was carried out in an aqueous heterophase medium without the use of aggressive acids.

Keywords: glycoluril, *N*-nitrosoglycoluril, 1-hydroxyethylidene diphosphonic acid, catalyst, *N*-nitrosation, hydantoin