

А. С. Ермаков, С. А. Серков, В. А. Тартаковский,
Т. С. Новикова, Л. И. Хмельницкий

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУЛЬФАМАТА КАЛИЯ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРАМИНОВ

Предложен препаративный метод синтеза гетероциклических нитраминов, содержащих метиленинитраминный фрагмент, на основе мочевины, гуанидина, 3,4-диаминофуразана и 5-аминотетразола путем нитрования продуктов конденсации указанных аминокпроизводных с формальдегидом и сульфаматом калия.

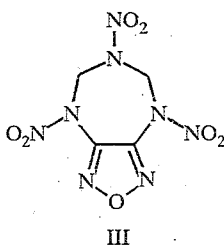
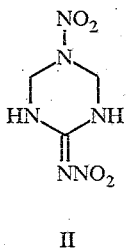
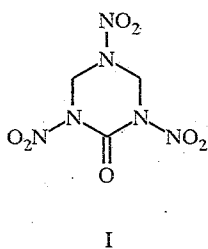
Известен метод синтеза 1,3,5-тринитрогексагидро-1,3,5-триазина (гексогена) нитрованием продукта конденсации сульфамата калия с формальдегидом [1].

В настоящей работе рассмотрена возможность расширения области применения данной реакции. С этой целью в реакцию конденсации с сульфаматом калия и формальдегидом были вовлечены мочевины, гуанидин, 3,4-диаминофуразан (ДАФ) и 5-аминотетразол.

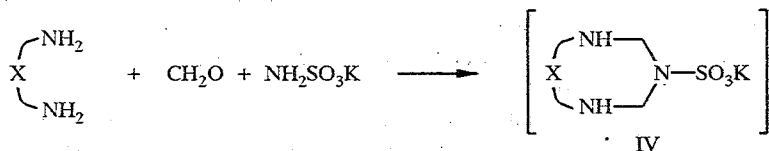
Известно, что протекание конденсации с участием мочевины и формальдегида в сильной степени зависит от условий ее проведения [2—5] и в ряде случаев приводит к целой гамме продуктов [2, 3, 5]. Образование циклических конденсированных структур наблюдается при взаимодействии N-монозамещенных мочевины с N-метилеи-*трет*-бутиламином [6].

После проведения конденсации во всех случаях мы получали кристаллические соединения, не имеющие четкой температуры плавления. Попытки выделить какие-либо индивидуальные продукты в чистом виде к успеху не привели. В связи с этим о строении полученных соединений и о факторах, влияющих на протекание указанной реакции, мы судили на основании данных нитрования ее продуктов.

В результате нитрования были выделены индивидуальные циклические нитрамины I—III [7] при использовании на стадии конденсации соответственно мочевины, гуанидина или ДАФ.

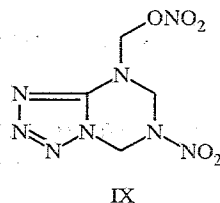
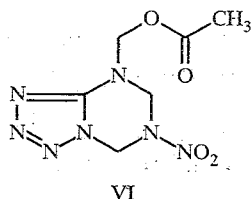
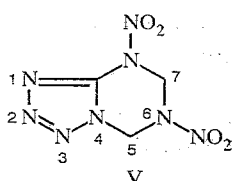


Структура соединений I—III указывает на сульфамат (IV) как наиболее вероятный продукт реакции конденсации.

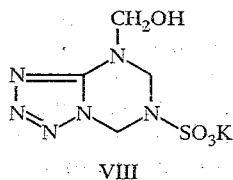
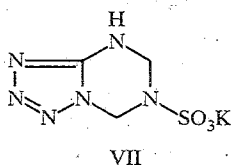


X = C=O, C=NH, 3,4-фуразанилен

В случае 5-аминотетразола получены нитрамины V и VI.



Выделение после нитрования преимущественно соединения V или VI позволяет предположить, что в результате конденсации в зависимости от кислотности среды образуется соответственно сульфамат VII (pH = 4,0) или VIII (pH = 6,5).



Максимальному выходу полученных гетероциклических нитраминов (18...36%) соответствует проведение конденсации практически в нейтральной среде (pH = 6,5...7,5), лишь в случае соединения V эту реакцию проводят в кислой среде (pH = 4,0). Оптимальным является стехиометрическое соотношение исходных компонентов (лишь в синтезе соединения III изменение стехиометрии — молярное соотношение ДАФ : CH₂O : NH₂SO₃K = 1 : 3 : 2 — приводит к увеличению выхода нитропродукта).

Из различных методов нитрования [8, 9] нами были подобраны те, которые обеспечивали более высокие выходы нитраминов I—III, V и VI (см. экспериментальную часть). Как следует из представленных ниже конкретных примеров их получения, условия нитрования соответствующих продуктов конденсации отличны друг от друга, что обусловлено, по-видимому, различной устойчивостью как сульфаматов IV, VII и VIII, так и нитраминов в нитрующей среде. В частности, наличие ацетата VI и отсутствие соответствующего нитрата IX говорит о большей устойчивости первого по сравнению со вторым в данных условиях нитрования сульфаматов и выделения нитраминов.

В отличие от оптимальных условий нитрования продуктов конденсации на основе мочевины или гуанидина, где применялась смесь азотной кислоты и олеума, в синтезе соединений III, V и VI следует использовать смесь азотной кислоты и уксусного ангидрида, а также катализ ионами хлора (в нитрующую смесь вместе с продуктами конденсации вносят ~15% вес. соляно-кислого метиламина).

Таким образом, нитрование продуктов конденсации, образующихся при взаимодействии сульфамата калия, формальдегида и компонента, имеющего фрагмент NH₂ (или NH) — мочевины, гуанидина, ДАФ или 5-аминотетразола — приводит к соответствующим гетероциклическим нитраминам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР измерены на спектрометрах Bruker AM-300 (δ , м. д.) и Tesla BS-467 (60 МГц). Химические сдвиги (δ , м. д.) приведены относительно тетраметилсилана: ИК спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках KBr.

Данные элементных анализов соединений I, V и VI на C, H, N соответствуют вычисленным.

1,3,5-Тринитрогексагидро-1,3,5-триазин-2-он (I, $C_3H_4N_6O_7$). В 20 мл воды растворяют 10 ммоль NH_2SO_3K , 10 ммоль мочевины и 20 ммоль формальдегида (33% водный раствор), доводят pH раствора до 6,5...7,0 и упаривают его на ротормном испарителе при 80...120 °C. Вносят 2 г полученного кристаллического остатка в смесь 6 мл 98% HNO_3 и 5 мл 20% олеума при -5...-10 °C, перемешивают при этой температуре 1 ч и выливают реакционную смесь в 50 г льда. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из уксусной кислоты. $T_{пл}$ 190...192 °C. ИК спектр: 1255, 1700, 1560, 2885 cm^{-1} . Спектр ПМР (ацетон- D_6): 6,32 м. д. (4H, с, 2CH₂). Выход 18%.

4-Нитримино-1-нитрогексагидро-1,3,5-триазин (II, $C_3H_6N_6O_4$). По описанной выше методике, используя вместо мочевины азотно-кислый гуанидин, проводят конденсацию. Нитрование осуществляют при 15...20 °C, далее, после выливания реакционной массы в лед, нитропродукт экстрагируют этилацетатом, экстракт промывают водой (2 × 20 мл), 3% водным раствором соды (1 × 20 мл), водой (1 × 20 мл), сушат над $MgSO_4$; остаток после упаривания перекристаллизовывают из ацетона. $T_{пл}$ 215...216 °C. M^+ 190: ИК спектр: 1120, 1310, 1565, 1600, 2960, 3120, 3220, 3325 cm^{-1} . Спектр ПМР (ацетон- D_6): 5,30 м. д. (4H, с, 2CH₂). Выход 30%.

4,6,8-Тринитро-4,5,7,8-тетрагидро-6H-2,1,5-оксадиазоло [3,4- β]-1,3,5-триазепин (III, $C_4H_4N_8O_7$). Синтез осуществляют, как описано для соединения II, используя вместо гуанидина ДАФ. Нитрование проводят при 5...15 °C в среде HNO_3 — As_2O , 5 : 1 (объемн.) из расчета 6 мл нитрующей смеси на 1 г кристаллического остатка, добавляя вместе с последним ~15% вес. соляно-кислого метиламина. Полученный продукт III перекристаллизовывают из спирта. $T_{пл}$ 151 °C. ИК спектр: 1110, 1280, 1310, 1610, 3070 cm^{-1} . Спектр ПМР (ацетон- D_6): 6,42 м. д. (4H, с, 2CH₂). Выход 36%.

6,8-Динитро-5,6,7,8-тетрагидротетразоло[4,5- α]-1,3,5-триазин (V, $C_3H_4N_8O_4$). В 30 мл воды растворяют 3,63 г (0,03 моль) дигидрата 5-аминотетразола и 4,05 г (0,03 моль) NH_2SO_3K , добавляют 5,9 мл (0,06 моль) водного формальдегида, доводят pH раствора до 4,0 и упаривают реакционную смесь на ротормном испарителе при 80...90 °C.

К раствору 15 мл 98% HNO_3 ($d = 1,506$) и 10 мл $AsOH$ при возможно низкой температуре (-5...-10 °C), обеспечивающей перемешивание реагентов, добавляют 7,1 г полученного при упаривании кристаллического остатка одновременно с 0,76 г (0,01 моль) $CH_3NH_2 \cdot HCl$, далее приливают 20 мл As_2O . Реакционную смесь выдерживают при 5...8 °C в течение 2...2,5 ч, затем выливают в 100 г льда. Продукт экстрагируют этилацетатом (3 × 80 мл), экстракт промывают водой (1 × 30 мл) и перемешивают 0,5 ч с 3% водным раствором соды, добавляя периодически Na_2CO_3 до pH водной фазы 7,5...8,0. Далее органический слой отделяют, промывают водой (1 × 30 мл), сушат над $MgSO_4$, упаривают. Получают 2,34 г остатка, хроматографированием которого на колонке с Silpearl (гексан—этилацетат, 1 : 3), выделяют 1,43 г (24%) соединения V. R_f 0,5. $T_{пл}$ 154...155 °C (из ацетона). ИК спектр: 1280, 1580, 2995 cm^{-1} . Спектр ПМР (DMCO- D_6): 6,42 м. д. (2H, с, 5-H), 6,43 м. д. (2H, с, 7-H).

8-Ацетоксиметил-6-нитро-5,6,7,8-тетрагидротетразоло[4,5- α]-1,3,5-триазин (VI, $C_6H_9N_7O_4$). Синтез проводят как описано для соединения V, но реакцию конденсации осуществляют при pH 6,5, а при хроматографировании собирают фракцию с R_f 0,26. $T_{пл}$ 138...139 °C (из спирта). Молекулярная масса (эбулиоскопия) найдено: 246, вычислено: 243. ИК спектр: 1270, 1560, 1750, 2290 cm^{-1} . Спектр ПМР (DMCO- D_6): 6,33 (2H, с, 5-H), 5,57 м. д. (2H, с, 7-H), 5,46 (2H, с, CH₂O), 2,14 м. д. (3H, с, CH₃). Выход 21%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Colley R. A. // J. Soc. Chem. Ind. — 1946. — Vol. 65. — P. 645.
2. Pat. 2580 635 Fr. / Garrique R., Lalo I. // С. А. — 1987. — Vol. 107. — 7786.

* Соединение II синтезировано ранее О. А. Лукьяновым и Т. Г. Мельниковой другим методом, описание которого будет опубликовано отдельно.

3. Ito S., Yamaguchi T. // Nippon Kagaku Kaishi. — 1991. — Vol. 6. — P. 898; C. A. — 1991. — Vol. 105. — 141325.
4. Murray T. P., Austin E. R., Howard R. G., Bradford T. I. // Ind. End. Chem. Prod. Res. Dev. — 1985. — Vol. 24. — P. 420.
5. Pat. 2580.636 Fr. / Garrigue R., Lalo I. // C. A. — 1987. — Vol. 107. — 40525.
6. Коваленко А. Л., Серов Ю. В., Целинский И. В., Никонов А. А. // ЖОрХ. — 1991. — Т. 27:— С. 2388.
7. Rongzu Hu., Lixia Sun, Xiaoyun Fu // Thermochim. Acta. — 1990. — Vol. 171. — P. 31.
8. Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. — Л.: Химия, 1973. — С. 500.
9. Новиков С. С., Швехгеймер Г. А., Севостьянова В. В., Шляпочников В. А. Химия алифатических и ациклических нитросоединений. — М.: Химия, 1974. — С. 266.

Институт органической химии
им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва 117913

Поступило в редакцию 28.06.94