

А. В. Шастин, Т. И. Годовикова, Б. Л. Корсунский

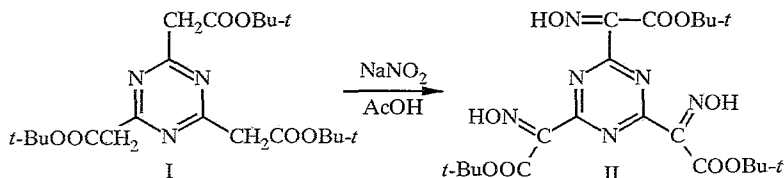
ТРИЗАМЕЩЕННЫЕ 1,3,5-ТРИАЗИНЫ

3*. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 2,4,6-ТРИС(ГИДРОКСИМИНОМЕТИЛ)-1,3,5-ТРИАЗИНОВ

Синтезированы не описанные ранее замещенные 2,4,6-трис(гидроксимино-метил)-1,3,5-триазины, в том числе 2,4,6-(1,3,5-триазинтриил)тринитроловая кислота.

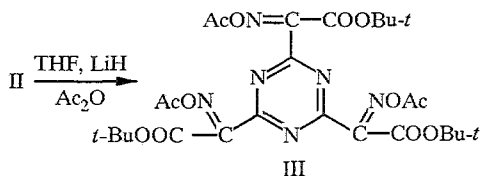
Ранее мы сообщали [1] о получении 2,4,6-трис(*tert*-бутоксикарбонилметил)-1,3,5-триазина (I) — соединения, содержащего активированные метиленовые группы. Исследование химических свойств этого триазина мы начали с реакции нитрования с целью синтеза соответствующих нитропроизводных, в конечном итоге 2,4,6-трис(динитрометил)-1,3,5-триазина. Однако оказалось, что в условиях нитрования (HNO_3 , HNO_3 — H_2SO_4 , HNO_3 — CF_3COOH) происходит полное разложение соединения I.

В то же время нитрозирование триазина I нитритом натрия в уксусной кислоте протекает достаточно легко и с хорошим выходом образуется триоксим (II):



Структуру триазина II подтверждают данные ЯМР ^1H и ^{13}C , а также ИК спектров, однако результаты элементного анализа расходились с расчетными, по-видимому, из-за содержащейся в нем уксусной кислоты, от которой не удалось избавиться ни выдерживанием продукта II в вакууме, ни его перекристаллизацией.

Окончательным подтверждением строения соединения II было его превращение в трис-О-ацильное производное (III) при действии уксусного ангидрида в присутствии гидроксида лития:

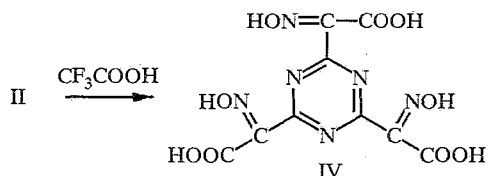


Одним из методов получения нитросоединений является окисление оксимов [2]. Мы изучили возможность применения этого метода для синтеза из соединения II целевых продуктов — нитропроизводных триазина I.

* Сообщение 2 см. [1].

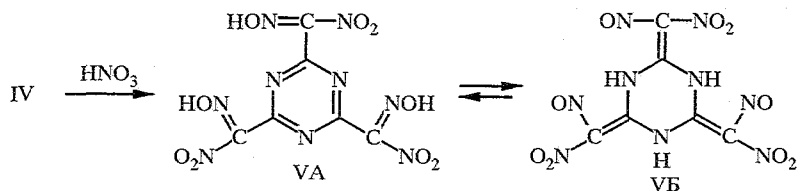
Окисление триоксима II азотной кислотой или смесью азотная кислота—уксусный ангидрид приводит только к его разложению. Как и в случае реакции с триазином I, этот результат, по-видимому, связан с наличием лабильной по отношению к кислотному гидролизу *трет*-бутоксильной группы, быстро окисляющейся под действием азотной кислоты, что и приводит к наблюдающемуся выделению газа, образованию окислов азота и дальнейшему полному разложению.

Чтобы убедиться в правильности этого предположения, мы исследовали окисление трикарбоновой кислоты IV, полученной омылением триазина II-трифторуксусной кислотой.



Строение соединения IV подтверждено данными спектров ЯМР ^1H и ^{13}C . Как и в случае триазина II, оно содержит следы кислоты (CF_3COOH), которые, однако, не мешают в реакциях нитрования.

Попытки осуществить нитрование кислоты IV 100% азотной кислотой или ее смесью с уксусным ангидридом оказались безуспешными. Использование 68...70% азотной кислоты приводит к образованию 2,4,6-(1,3,5-триазинтриил)тринитроловой кислоты (V).



Соединение V в принципе может существовать в двух таутомерных формах А и Б, причем последняя предпочтительнее для дальнейшего окисления, так как нитрогруппы окисляются легче оксимных. Строение соединения V было подтверждено данными ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{14}N . Спектр ЯМР ^1H , содержащий один сигнал с химическим сдвигом 12,93 м. д., характерен для форм как VA, так и VB (гексагидротриазиновая структура [3]). Однако спектры ЯМР ^{13}C и ^{14}N свидетельствуют в пользу только триазиновой структуры VA [3, 4].

Триазин V отличается низкой термической стабильностью. Попытки окислить его оксимные группы оказались безуспешными: использование в качестве окислителя $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 или KMnO_4 в уксусной кислоте при комнатной температуре не привело к целевым нитропроизводным. При незначительном повышении температуры реакции наблюдалось разложение исходного вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Spexord в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N получены на приборе Bruker AM-300 (300, 75,5, 21,67 МГц соответственно), внутренний стандарт ТМС. Температуры плавления определены на столике типа Воейцус со скоростью нагрева 4 °С/мин в точке плавления.

Синтез 2,4,6-трис(*трет*-бутоксикарбонилметил)-1,3,5-триазина I описан в работе [1].

2,4,6-Трис[(1-гидроксимино-1-*трет*-бутоксикарбонил)метил]-1,3,5-триазин (II). К раствору 6,35 г (15 ммоль) триазина I в 120 мл ледяной уксусной кислоты, охлажденному до 15 °С, добавляют при перемешивании раствор 6,35 г (92 ммоль) нитрита натрия в минимальном количестве воды (при большом количестве воды реакция останавливается на стадии диоксимирования)

с такой скоростью, чтобы возникающее при добавлении NaNO_2 красное окрашивание исчезало до очередной порции нитрита. Далее перемешивание продолжают еще 2 ч при 18...20 °С, добавляют 75 мл дистиллированной воды и выдерживают ~16 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь разбавляют 500 мл дистиллированной воды, осадок отфильтровывают, промывают многократно водой и высушивают на фильтре. Получают 8,5 г (87%) триазина II (содержащего примесь уксусной кислоты). $T_{\text{пл}}$ 183 °С (разл.). ИК спектр: 3400, 2960, 2900, 1700, 1620, 1520, 1470, 1400, 1370, 1300, 1250, 1150, 1070, 1050, 900 см^{-1} . Спектр ПМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 1,56 (2Н, с, 9 CH_3); 11,00 (3Н, уш. с, 3ОН); 1,99 м. д. (3Н, с, CH_3 в CH_3COOH). Соотношение ~9,5 : 1 соответствует соотношению числа протонов в триазине II к числу протонов в CH_3COOH (1 моль CH_3COOH на 1 моль триазина II). Спектр ЯМР ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 168,06 (C=N); 161,53 (COO); 149,78 (C=NOH); 84,37 $[\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3]$, 28,59 м. д. (CH_3). CH_3COOH : 177,87 (COOH); 22,71 м. д. (CH_3).

2,4,6-Трис[(1-ацетоксимино-1-трет-бутоксикарбонил)метил]-1,3,5-триазин (III). К 1,02 г (2 ммоль) триазина II в 5 мл абсолютного тетрагидрофурана добавляют 100 мг (8,25 ммоль) тонкорастертого гидрида лития, перемешивают при 18...20 °С 30 мин и добавляют 1 мл (11 ммоль) свежеперегнанного уксусного ангидрида. Реакционную массу перемешивают 2 ч и разбавляют водой (20 мл). Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой (2 × 50 мл), высушивают на фильтре и перекристаллизовывают из гептана. Получают 0,91 г (71%) триазина III. $T_{\text{пл}}$ 149...151 °С (разл.). ИК спектр: 2960, 2920, 1800, 1750, 1640, 1510, 1350, 1290, 1250, 1170, 1140, 1090, 1050, 1000, 950, 900 см^{-1} . Найдено, %: С 50,72; Н 5,90; N 13,27. $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_{12}$. Вычислено, %: С 50,94; Н 5,70; N 13,20.

2,4,6-Трис[(1-гидроксимино-1-карбоксии)метил]-1,3,5-триазин (IV). К 30 мл трифторуксусной кислоты добавляют при 18...20 °С 4,0 г (7 ммоль) триазина II (содержащего эквимолярное количество CH_3COOH) и перемешивают 40 мин. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 5 мл CF_3COOH , 10 мл сухого хлороформа и высушивают на фильтре. Получают 2,4 г (100%) триазина IV. $T_{\text{пл}}$ 162 °С (разл.). Продукт содержит примесь трифторуксусной кислоты. Спектр ПМР (ДМСО- D_6): 9,72 (3Н, уш. с, 3COOH); 13,31 м. д. (3Н, уш. с, 3NOH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- D_6): 167,26 (с, C=N); 163,29 (с, COOH); 150,51 (с, C=NOH); 159 м. д. (CF_3).

2,4,6-(1,3,5-Триазинтриил)тринитроловая кислота (V). К 10 мл 68% азотной кислоты при 0 °С и перемешивании добавляют 1,03 г (3 ммоль) триазина IV. Через некоторое время начинается бурное выделение газа и образование осадка. Перемешивание продолжают после прекращения газовыделения еще 20 мин. Осадок отфильтровывают, промывают 50% CF_3COOH (2 × 5 мл), затем охлажденной до 0 °С CF_3COOH (2 мл) и высушивают на фильтре в токе сухого азота или аргона. Получают 0,76 г (73%) триазина V. $T_{\text{пл}}$ 68 °С (разл.). Спектр ПМР (CD_3CN): 12,92 м. д. (3Н, уш. с, 3NOH). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN): 163,94 (с, C=N); 150,16 м. д. (с, C=NOH). Спектр ЯМР ^{14}N (CD_3CN): -17,67 (NO_2); -137,88 м. д. (NOH). Вещество может храниться около суток в холодильнике или в растворе сухого ацетонитрила. При нагревании выше 68 °С оно разлагается с образованием, по-видимому, полимерного соединения с $T_{\text{пл}} > 250$ °С, не растворимого в органических растворителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шастин А. В., Годовикова Т. И., Корсунский Б. Л. // ХГС. — 1998. — № 10. — С. 1404.
2. Химия нитро- и нитрозогруппы / Под ред. Г. Фойера, пер. с англ. — М.: Мир, 1972. — С. 227.
3. Shastin A. V., Godovikova T. I., Golova S. P., Kuzmin V. S., Khmel'nitskii L. I., Korsunskii B. L. // Mendeleev Comm. — 1995. — N 1. — P. 17.
4. Шастин А. В., Годовикова Т. И., Корсунский Б. Л. // ХГС. — 1997. — № 9. — С. 1254.

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

Поступило в редакцию 30.01.98

Институт химической физики
в Черноголовке, Черноголовка
Московской обл. 142432,
Россия