

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

**РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ
2,4,6-ТРИС(ТРИНИТРОМЕТИЛ)-1,3,5-ТРИАЗИНА**

**3*. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2,4,6-ТРИС(ТРИНИТРОМЕТИЛ)-1,3,5-ТРИАЗИНА
С АЗИДАМИ И ГИДРАЗИНОМ**

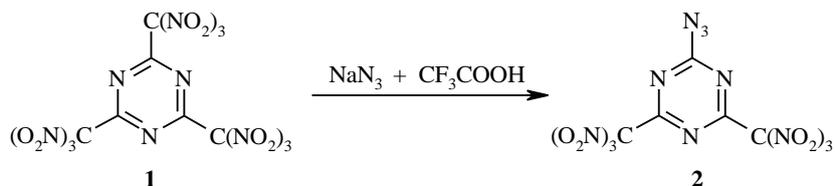
В результате нуклеофильного замещения тринитрометильных групп в 2,4,6-трис(тринитрометил)-1,3,5-триазине синтезированы соответствующие моно- и диазидопроизводные. Реакция исходного триазина с ацетатом гидразина в присутствии трифторуксусной кислоты приводит к 1-ацетил-2,2-бис[4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазин-2-ил]гидразину.

Ключевые слова: азид натрия, гидразин, триметилсилилазид, 2,4,6-трис(тринитрометил)-1,3,5-триазин, нуклеофильное замещение.

Ранее мы сообщали о синтезе 2,4,6-трис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (**1**) [2, 3] и его реакциях с такими нуклеофилами как спирты, диолы, аммиак, первичные и вторичные амины, гексаметилдисилазан [3, 4]. Было показано, что в зависимости от условий эксперимента можно получать продукты замещения одной, двух или трех тринитрометильных групп.

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что триазин **1** по своим химическим свойствам аналогичен цианурхлориду, для которого, помимо взаимодействия со спиртами и аминами описаны также реакции с азидом натрия и гидразином, приводящие к соответствующим азидо- и гидразинопроводным [5]. Сведения о подобных производных триазинов в литературе отсутствуют. В связи с этим в настоящей работе изучены возможности нуклеофильного замещения тринитрометильных групп триазина **1** в реакциях с азидом натрия и гидразином.

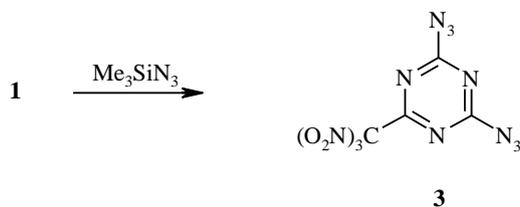
Взаимодействие соединения **1** с азидом натрия приводит к трудноразделимой смеси продуктов моно-, ди- и тризамещения независимо от количества взятого азиды. При использовании смеси азиды натрия с трифторуксусной кислотой (фактически это получаемый *in situ* раствор азотистоводородной кислоты в трифторуксусной кислоте) удалось провести селективное замещение одной тринитрометильной группы, при этом выход 2-азидо-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (**2**) составил 75%:



* Сообщение 2 см. [1].

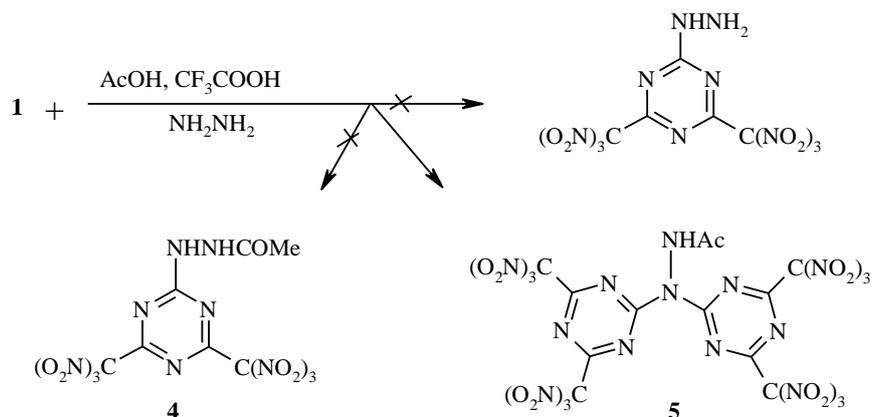
Соединение **2** выделяли в виде густого масла, чувствительного к гидролизу (разлагается на силикагеле с выделением нитроформа).

Селективное замещение двух тринитрометильных групп происходит при реакции триазина **1** с триметилсилилазидом; 2,4-диазидо-6-тринитрометил-1,3,5-триазин (**3**) образуется с выходом 68%:



Диазидотриазин **3** в отличие от моноазидотриазина **2** является твердым, гидролитически стабильным соединением, возгоняющимся при плавлении. Оба соединения чувствительны к трению и удару, работа с ними требует большой осторожности. Их строение подтверждают данные спектральных методов. Так, в ИК спектрах присутствуют полосы поглощения азидогрупп в области 2100–2200, а также триазинового цикла и нитрогрупп в области 1400–1600 cm^{-1} , количество сигналов и химические сдвиги атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C соответствуют предложенным структурам. Интересно отметить наличие качественной корреляции между химическими сдвигами нитрогрупп в спектрах ЯМР ^{14}N и склонностью соответствующих тринитрометил-1,3,5-триазинов к гидролизу. Уменьшение абсолютных значений химических сдвигов ядер азота группы NO_2 сопровождается уменьшением реакционной способности в ряду соединений $\mathbf{1} > \mathbf{2} > \mathbf{3}$.

При обработке гидразином, гидразингидратом и их растворами триазин **1** бурно разлагается, а с солянокислым и сернокислым гидразином не реагирует. Реакция триазина **1** с пропановой кислотой приводит к образованию соединения, в ИК спектре которого имеется полоса карбонильной группы (1720 cm^{-1}); в спектре ЯМР ^1H , наряду со слабым сигналом группы NH при 9.91 м. д. присутствует сигнал при 2.03 м. д., а соотношение их интенсивностей составляет, соответственно, 1 : 3; в спектре ЯМР ^{13}C , наряду с сигналами триазинового цикла (167.89, 163.71 и 162.97 м. д.) и неэквивалентных из-за затрудненного вращения тринитрометильных групп (123.67 и 123.55 м. д.) наблюдаются мультиплет при 169.21 ($J = 7.6$ Гц) и квартет при 20.57 м. д. ($J = 129.0$ Гц). Эти данные позволяют предположить наличие группы NHCOCH_3 и одного или нескольких триазиновых циклов с двумя тринитрометильными группами в полученном продукте (см. структуры **4** или **5**). Особенности спектров ЯМР (соотношение интегральных интенсивностей в спектре ЯМР ^1H , число сигналов и отсутствие КССВ $^3J_{\text{CH}} \text{NH-C}(2)$ триазина в спектре ЯМР ^{13}C) и данные элементного анализа свидетельствуют в пользу структуры **5**.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Specord UR-20. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N получены на приборе Bruker AM-300 (300, 75, 21 МГц соответственно), внутренний стандарт ТМС. Температуры плавления определены на нагревательном столике типа Voetius со скоростью нагрева 4 °С/мин в точке плавления.

Синтез 2,4,6-трис(тринитрометил)-1,3,5-триазина 1 описан в работе [3].

2-Азидо-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазин (2). К раствору 2.01 г (4 ммоль) триазина **1** в 20 мл CCl_4 добавляют при комнатной температуре и перемешивании смесь 0.975 г (15 ммоль) NaN_3 , 5 мл трифторуксусной кислоты и 10 мл хлористого метилена. Реакционную массу перемешивают 30 мин, промывают 100 мл воды, сушат прокаленным Na_2SO_4 , растворители упаривают, получают 1.26 г (75%) соединения **2** в виде вязкого масла. ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 2150, 1620, 1580, 1550, 1430, 1450, 1350, 1300, 1270, 1180, 1150, 1100, 1090, 980, 890, 800, 780. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 172.33 ($\text{N}-\text{C}=\text{N}$); 164.11 ($\text{C}-\text{C}=\text{N}$); 121.30 ($\text{C}(\text{NO}_2)_3$). Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3), δ , м. д.: -41.01 (NO_2), $\Delta\nu_{1/2}$ (ширина пика на полувысоте) 1.62 Гц; -151.05 (N_3). Найдено, %: N 39.55. $\text{C}_5\text{N}_{12}\text{O}_{12}$. Вычислено, %: N 40.00.

2,4-Диазидо-6-тринитрометил-1,3,5-триазин (3). К раствору 2.01 г (4 ммоль) триазина **1** в 20 мл CCl_4 добавляют при комнатной температуре и перемешивании 1.38 г (12 ммоль) триметилсилилазида. Реакционную массу перемешивают 30 мин, промывают водой (5 × 20 мл), сушат прокаленным Na_2SO_4 , фильтруют через тонкий слой силикагеля, фильтрат упаривают, получают 0.85 г (68%) продукта **3** в виде вязкой жидкости, кристаллизующейся при стоянии, т. пл. 96–97 °С (из гептана). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2900, 2185, 2160, 1625, 1590, 1510, 1450, 1385, 1370, 1320, 1280, 1150, 980, 890, 840, 790. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 171.91 ($\text{N}-\text{C}=\text{N}$); 163.91 ($\text{C}-\text{C}=\text{N}$); 122.19 ($\text{C}(\text{NO}_2)_3$). Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3), δ , м. д.: -39.14 (NO_2); -149.37 (N_3). Найдено, %: N 53.18. $\text{C}_4\text{N}_{12}\text{O}_6$. Вычислено, %: N 53.85.

1-Ацетил-2,2-бис[4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазин-2-ил]гидразин (5). К раствору 2.01 г (4 ммоль) триазина **1** в 20 мл CCl_4 добавляют при комнатной температуре и перемешивании 0.92 г ацетата гидразина в смеси 5 мл трифторуксусной кислоты, 10 мл CH_2Cl_2 и 5 мл сухого диоксана. Реакционную массу перемешивают 30 мин, промывают водой (5 × 20 мл), сушат прокаленным Na_2SO_4 , фильтруют через тонкий слой силикагеля, фильтрат упаривают, получают 1.16 г (73%) соединения **5**, т. пл. 151–152 °С (из CCl_4). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3390, 3200, 3100, 2990, 1720, 1600, 1560, 1450, 1350, 1300, 1240, 1140, 1100, 1020, 1000, 980, 910, 900, 800. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 2.03 (3H, с, CH_3); 9.91 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), δ , м. д., J (Гц): 169.21 (м, $^3J = 7.6$,

CH₃C(=O)NH); 167.89 (с, N=C=N); 163.71 и 162.97 (с, C=C=N); 123.67 и 123.55 (с, C(NO₂)₃); 20.57 (к, ¹J = 129.0, CH₃). Спектр ЯМР ¹⁴N (ацетон-d₆), δ, м. д.: -38.06 (NO₂). Найдено, %: С 17.40; Н 1.20; N 33.72. С₁₂H₄N₂₀O₂₅. Вычислено, %: С 17.40; Н 0.49; N 33.82.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Шагин, Т. И. Годовикова, Б. Л. Корсунский, *ХГС*, 1404 (1998).
2. A. V. Shastin, T. I. Godovikova, S. P. Golova, V. S. Kuz'min, L. I. Khmel'nitskii, B. L. Korsunskii, *Mendeleev Commun.*, 17 (1995).
3. А. В. Шагин, Т. И. Годовикова, С. П. Голова, Л. И. Хмельницкий, Б. Л. Корсунский, *ХГС*, 674 (1995).
4. А. В. Шагин, Т. И. Годовикова, С. П. Голова, М. В. Поворин, Д. Е. Дмитриев, М. О. Декаприлевич, Ю. А. Стреленко, Ю. Т. Стручков, Л. И. Хмельницкий, Б. Л. Корсунский, *ХГС*, 679 (1995).
5. E. M. Smolin, L. Rapoport, *s-Triazines and Derivatives*, New York, London, 1959, 102.

*Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка 142432, Московская область
e-mail: shastin@icp.ac.ru*

*Поступило в редакцию 13.03.2000
После переработки 02.10.2000*

^a*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского, Москва 117913, Россия
e-mail: cheminst@mail psu.ru*